

IONENAUSTAUSCHER UND IHRE KELLEREITECHNISCHE
BEDEUTUNG.

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

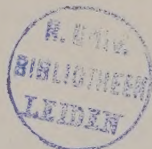
zur Erlangung des Doktorgrades
an der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in
Frankfurt am Main

vorgelegt
von
Richard U n g e r
aus Okriftel

Februar 1964

1. Gutachter: Prof. Dr.Dr. W. D i e m a i r
 2. Gutachter: Prof. Dr.H. Oelschläger
- Tag der mündlichen Prüfung: 25./26.5.1964

Gedruckt mit Genehmigung der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn
Professor Dr. ing. et phil. W. D i e m a i r im
Institut für Lebensmittelchemie der Johann Wolfgang
Goethe-Universität zu Frankfurt am Main durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.Dr.
W. D i e m a i r , möchte ich an dieser Stelle für
die wissenschaftliche Anleitung und die Förderung
meiner Arbeit sehr herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis
=====

<u>I. Einleitung</u> =====	Seite
Die Entwicklung der Ionenaustauscher	6
Austauschertypen und ihre Merkmale	8
Die verschiedenen Austauschverfahren	10
Gründe für die Behandlung der Weine mit Ionenaustauschern	17
Problemstellung	23
<u>II. Experimenteller Teil</u> =====	
1. <u>Die Veränderung von Modellweinen und Weinen</u> <u>durch Austauscherbehandlung</u>	25
Behandlung mit Kationenaustauschern	
Durchlaufversuche mit Modellweinen mit und ohne Aminosäuren und Eiweiß	25
Durchlaufversuche mit Wein	38
Einrührversuche mit Modellwein mit und ohne Aminosäuren und Eiweiß	42
Einrührversuche mit Wein	43
Vergleiche zwischen Einrühr- und Durch- laufverfahren	43
Vergleich einiger Ionenaustauscher	44
Behandlung mit Anionenaustauschern	46
Durchlaufversuche mit Modellweinen mit und ohne Aminosäuren und Eiweiß	53

	Seite
Durchlaufversuche mit Wein	55
Einrührversuche mit Modellweinen mit und ohne Aminosäuren und Eiweiß	57
Einrührversuche mit Wein	58
Vergleich zwischen Durchlauf- und Einrühr- verfahren	58
Vergleich einiger Ionenaustauscher	59
 2. <u>Prüfung auf von den Austauschern in Lösung</u> <u>gehende Stoffe</u>	 60
Methodik der Extraktionsversuche	60
Ergebnisse der Extraktionsversuche	61
bei Kationenaustauschern	61
bei Anionenaustauschern	65
Nachweis und Charakterisierung der in Lösung gegangenen Stoffe	69
Nachweis von aromatischen Säuren (Sulfon- säuren und benzoessäureähnlichen Substanzen)	71
Nachweis und Bestimmung von Aminen	78
Organoleptische Beurteilung	82
von wässrigen Auszügen	84
von austauscherbehandeltem Modellwein	85
von austauscherbehandeltem Wein	86
Möglichkeiten eines Nachweises der Weinbe- handlung mit Ionenaustauschern	87
 III. Zusammenfassung der Ergebnisse =====	 89
 IV. Literaturverzeichnis =====	 91

I. Einleitung.

=====

Die Entwicklung der Ionenaustauscher. Der Ionenaustausch hat eine überaus interessante Geschichte. F.HELFFERICH (1) erkennt Moses die früheste Beschäftigung mit Austauschvorgängen zu, denn dort heißt es: Aber sie konnten das Wasser nicht trinken, denn es war sehr bitter.... Er schrie zum Herrn, und der Herr wies ihm einen Baum; den tat er ins Wasser und das Wasser ward süß (2. Buch des Moses, 15/23-25). Hierbei wird offenbar das erste Verfahren zur Aufbereitung von Trinkwasser beschrieben. Etwa ein Jahrtausend später bemerkte Aristoteles, daß Seewasser einen Teil seines Salzgehaltes verlor, wenn man es über gewisse Gesteine oder Sand perkolierte. Die Beobachtungen gerieten offenbar in Vergessenheit, und erst 1850 berichteten THOMPSON (2) und WAY (3) über die Beobachtung, daß Ackerboden die Fähigkeit besitze, die Ammoniumionen gegen Calcium- und Magnesiumionen auszutauschen. Dieser zunächst als Basenaustausch bezeichnete Vorgang konnte 1858 von HENNEBERG und STROHMANN (4) als chemische Umsetzung charakterisiert werden. Es gelang den Forschern, die Reversibilität und Äquivalenz dieser Austauschvorgänge nachzuweisen. LEMBERG (5) und WIEGNER (6) wiesen nach, daß eine Reihe natürlich vorkommender Mineralien (Tone, Grünsande, Zeolithe) austauschwirksam sind. Nun begannen die Versuche, diese Stoffe zur Enthärtung von Wasser zu verwenden. Man versuchte, Stoffe mit ähnlichen Eigenschaften zu synthetisieren, was zuerst HARMS und RÜMLER (7) gelang. 1905 gelang GANS (8) die Synthese verschiedener anorganischer Ionenaustauscher, von denen der Natriumpermutit praktische Anwendung bei der Wasser-

reinigungstechnik fand. Die Beobachtung, daß zermahlene Grammo-phonplatten Ionenaustauscher von besonders hohem Austauschvermögen darstellen, führte 1935 HOLMES und ADAMS zur ersten Synthese von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis. Diese Austauschertypen wurden von der ehemaligen I.G.-Farbenindustrie und nach dem zweiten Weltkrieg vor allem in den USA und England weiterentwickelt. Ausschlaggebend war, daß mit der Synthese der Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis die Möglichkeit bestand, die Eigenschaften der Austauscher bei der Herstellung planmäßig zu variieren. Es wurden seit dieser Zeit für mannigfache Synthesen von Ionenaustauschern Patente erteilt, und es ist vielen Forschern gelungen, für bestimmte Ionen selektive Austauscher zu synthetisieren. A.SKOGSEID (53) beschreibt 1948 die systematische Entwicklung eines für Kalium spezifischen Austauscherharzes (53,54). Die wirksame Gruppe dieses Harzes steht dem Dipikrylamin nahe, das bekanntlich eine unlösliche Kaliumverbindung bildet. Werden Komplexbildner in einem Harz verarbeitet, so zeigt dieses eine selektive Wirkung gegen Schwermetallionen (55). H.P.GREGOR entwickelte chelatbildende Harze (56). Hydroxamsäureähnliche Austauscherharze sind selektiv gegen Fe^{3+} .

Die zunächst durch Polykondensation (meist aus Formaldehyd und Phenol) gewonnenen Ionenaustauscher wurden nach 1945 mehr und mehr durch Polymerisationsprodukte abgelöst. D'ALELIO (10) gelang es 1945 in ein Polystyrolharz Sulfonsäuregruppen einzubauen und damit einen hochwirksamen Austauscher zu erhalten. In der nachfolgenden Tabelle wird eine Übersicht über natürlich vorkommende Stoffe mit Austauschercharakter gegeben.

Stoffe mit Ionenaustauschercharakter:

1.) natürliche, anorganische Ionenaustauscher:

Tonmineralien	z.B. Kaolinit,
	Montmorillonit,
	Halloysit,

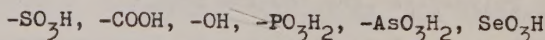
2.) natürliche, organische Ionenaustauscher:

	wirksame Gruppe
Alginsäure	-COOH
Pektin	-COOH
Carrageen	-SO ₃ H
Agar	-SO ₃ H
Stärke	-O-P-O ₃ H ₃
Cellulose, Papier,	
Kunstseide	-COOH
Eiweißstoffe	-COOH, -NH ₂ , -SH
Humus	-COOH, phenol. -OH

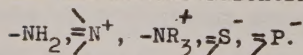
Die verschiedenen Austauschertypen und ihre Merkmale.

Von ausschlaggebender Bedeutung für das Verhalten der Ionenaustauscher sind ihre Ankergruppen. Als solche wurden bisher bei den Kunstharzaustauschern auf verschiedene Grundkörper eingebaut:

bei Kationenaustauschern:



bei Anionenaustauschern:



Die Ankergruppen machen aus der Matrix erst den Kationen- bzw. Anionenaustauscher. Je nach der Acidität oder Basizität der Ankergruppen werden stark-, mittel-, schwachsaure, stark-, mittel-,

schwach basische und amphotere austauscher unterschieden. In der nachfolgenden Tabelle soll eine Übersicht über die in der Arbeit untersuchten Ionenaustauscher und deren physikalische und chemische Merkmale gegeben werden.

Anionenaustauscher:

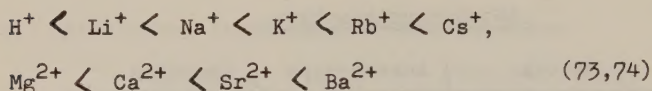
Handelsname	Matrix	Ankergruppe	Reaktion
Lewatit MI	unbekannt	unbekannt	schwach bas.
Lewatit MP 60	"	"	"
Duolite A 4	Phenol	-NR ₂	"
Duolite A 7	Phenol	-NHR	"
Permutit EP	Polyamin	unbekannt	"

Kationenaustauscher:

Handelsname	Matrix	Ankergruppe	Reaktion
Lewatit S100	Polystyrol	-SO ₃ H	stark sauer
Lewatit S115	"	"	"
Lewatit HBN	Kohle	"	"
Lewatit CNO	Acrylsäure	-COOH	schwach sauer
Duolite C3	Phenol	-SO ₃ H	stark sauer
Duolite C10	"	"	"
Duolite C20	Polystyrol	"	"
Duolite C25	"	"	"
Duolite CS101	Acrylsäure	-COOH	schwach sauer

Das Verhalten eines Ionenaustauschers gegenüber einer Lösung hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Es seien hier nur die Ankergruppe, Matrix, der Vernetzungsgrad, die Art der Lösung, der pH-Wert der Lösung und der Dissoziationsgrad der in der

Lösung vorhandenen Stoffe genannt. Die Austauscher nehmen bestimmte Ionen selektiv oder spezifisch von der Lösung auf. Es lassen sich Reihen steigender Selektivität aufstellen, die für stark saure Austauscher für Alkalien und Erdalkalien wie folgt aussehen:



Für den Fall, daß die in der Lösung vorhandenen Stoffe als Ionen vorliegen, verlaufen die Vorgänge am Austauscher nach dem Massenwirkungsgesetz. Wird jedoch der Ionisationsgrad durch Bedingungen des Austauschvorganges verschoben, so verlaufen die Reaktionen komplizierter. Dies ist auch dann der Fall, wenn ein Austauscher neben den austauschwirksamen Ankergruppen komplexbildende Komponenten enthält oder Adsorptionsfähigkeit zeigt.

Die verschiedenen Austauschverfahren.

Grundsätzlich unterscheiden sich die Ionenaustauschverfahren, wie sie in der Industrie angewandt werden, nicht von den Anwendungsformen im Laboratorium. Wir unterscheiden im wesentlichen das Einrühr- oder Batsch"-Verfahren und das Säulenverfahren. In speziellen Anwendungsgebieten werden auch Austauscher im Membranverfahren angewandt. Die wesentlichen Gesichtspunkte der verschiedenen Arbeitsweisen sollen im folgenden erläutert werden.

Das Einrührverfahren: Beim Einrührverfahren wird der gequollene Austauscher nach eventueller Vorbehandlung dem zu behandelnden Gut zugemischt. Durch Umrühren oder Schütteln wird die Reaktion

beschleunigt. Nach dem Einstellen des Gleichgewichts zwischen den an den Harzrest gebundenen austauschbaren Ionen und den Ionen der Lösung wird das Harz von der Lösung abgetrennt. Die zur Gleichgewichtseinstellung benötigte Zeit hängt ab von

- 1.) der chemischen Beschaffenheit des Harzes (funktionelle Gruppen),
- 2.) von der chemischen Beschaffenheit der auszutauschenden Ionen (Dissoziationsgrad, Molekülgröße),
- 3.) von der physikalischen Beschaffenheit des Austauschers (Teilchengröße) (siehe auch Abb. 1-3).

Über die Reaktionsgeschwindigkeit berichten HEMING und FLANAGAN (66). In nachfolgenden Tabellen seien die Reaktionsgeschwindigkeiten und pK-Werte einiger Austauschertypen angegeben.

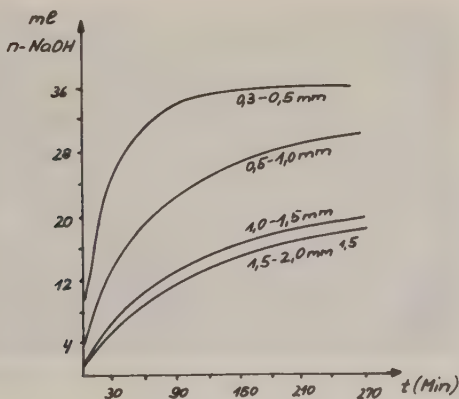


Abb.1: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Teilchengröße.

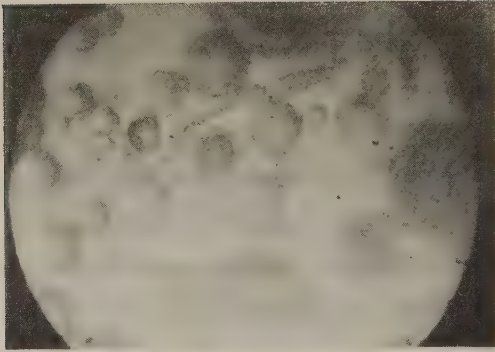


Abb.2a: Mikrofotographie eines kugelförmigen Austauscherharzes (Korngröße).

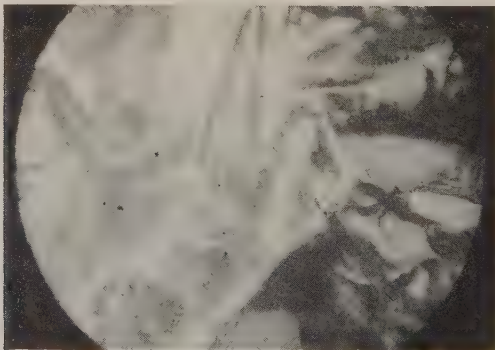


Abb.2b: Mikrofotographie eines Austauscherharzes (Granulat).

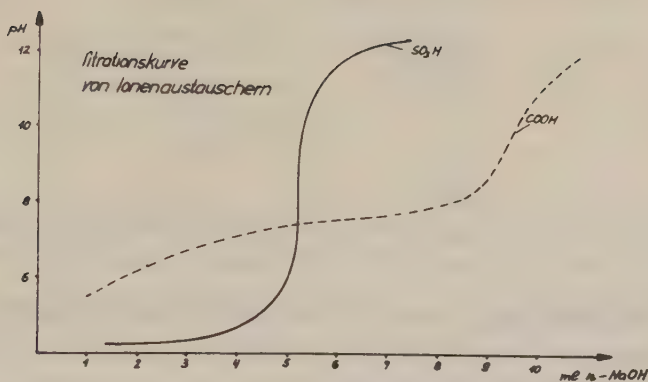


Abb.3: Titrationskurve zweier Austauschertypen.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Austauscher von der austauschwirksamen Gruppe.

funktionelle Gruppe	% Umsetzung	Zeit
$-\text{SO}_3\text{H}$	50	0,5 Min.
	90	1,0 "
	100	2,5 "
$-\text{COOH}$	20	2,0 "
	40	4,8 "
	65	20 "
	98	24 "
	100	5-6 Tage

pK-Werte einiger austauschaktiver Gruppen von Ionenaustauschern.

aktive Gruppe	pK-Wert
-SO ₃ H	1
-COOH	4,6
-OH	9-10
NR ₃ OH	1
-NH ₂	6-9

Das Batschverfahren trägt die Merkmale eines Ausschüttelungsverfahrens.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Harz von der Lösung abgetrennt, ausgewaschen und meist in einer speziellen Apparatur regeneriert. Bis zu welchem Ausmaß die Ionen einer Lösung durch ein Austauscherharz entfernbar sind, hängt von der Selektivität des Harzes unter den Gleichgewichtsbedingungen ab.

Das Batschverfahren wird überall dort angewandt, wo es in geschlossenen Systemen zur Reaktion kommt. Da in der Technik meist der vollständige Austausch angestrebt wird, kommt dort das Säulenverfahren zur Anwendung. Das Batschverfahren ist umständlich und unwirtschaftlich, weil hier die Regeneration zu viel Zeit in Anspruch nimmt und man mit Verlusten bei der Austauschersubstanz rechnen muß.

Das Säulenverfahren kann kontinuierlich und diskontinuierlich angewandt werden. Bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise durchläuft die zu behandelnde Lösung eine mit Austauschermaterial gefüllte Säule meist von oben nach unten. Der durch das Säulenverfahren erzielte Effekt ist demjenigen vergleichbar, der durch viele wiederholte "batches" erreicht wird. Die ober-

ste Schicht des Austauschers kommt beim Säulenverfahren bis zu ihrer Erschöpfung stets mit frischer, unbehandelter Lösung in Berührung. Die tiefer liegenden Schichten haben jeweils nur die Restmengen an Elektrolyten aufzunehmen. Das Säulenverfahren hat den Vorteil, daß die Regeneration direkt in der Säule und in kurzer Zeit möglich ist.

Anwendung der Ionenaustauschreaktionen. Die erste Anwendung erfuhren die Ionenaustauscher in der Wasseraufbereitung. Mit Austauschern behandeltes Wasser wird z.B. als Kesselspeisewasser sowie in der Papier-, Textil- und Lederindustrie angewandt. Durch Vollentsalzung werden destillatähnliche Wässer gewonnen. In der Zuckerindustrie wurden zunächst Adsorptionsharze zur Entfärbung der Dünnsäfte verwandt. Heute werden mit Ionenaustauschern alle möglichen anorganischen Ionen aus den Dünnsäften entfernt und man erhält ein außerordentlich reines Produkt. Außerdem kann man den Melasseanteil erheblich verringern. Jedoch ist darauf zu achten, daß gerade bei der Aufbereitung von Dünnsäften unerwünschte Nebenreaktionen beobachtet wurden (50,51). GLEGG stellte fest, daß unter den gegebenen Bedingungen Ketosen, Pentosen und Methylpentosen durch Kationenaustauscher abgebaut werden. In behandelten Saccharoselösungen wurden Glucose und Galaktose gefunden. Die Peptisation, das Weichwerden des Harzes und sein teilweiser Zerfall werden von SMIT auf die feste Adsorption von Aminosäuren, Eiweißabbauprodukten und Caramelstoffe zurückgeführt.

In der pharmazeutischen Industrie werden zur Reinigung spezieller Zucker mit gutem Erfolg Mischbetтанlagen benutzt.

Bei der Glycerindarstellung nach TWISSCHEL wird das anfallende Glycerinwasser durch Austauscherbehandlung von organischen und anorganischen Verunreinigungen befreit. Auf dem Gebiet der Reinigung, Konzentration, Trennung und Rückgewinnung von Schwermetallen gewinnen die Ionenaustauscher immer mehr an Bedeutung. So werden in der galvanischen Industrie Chromsäurebäder von den sich darin anreichernden Verunreinigungen (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) mit Hilfe von Austauschern gereinigt. Die kupfer- und zinkhaltigen Abwässer der Kunstseidenindustrie werden ebenfalls zur Rückgewinnung erheblicher Mengen von Kupfer und Zink über Ionenaustauscher geleitet. Von der Art und dem Ausmaß der Metallrückgewinnung hängt oft die Wirtschaftlichkeit solcher Betriebe ab.

In der Technik werden die Ionenaustauscher oft als Katalysatoren angewandt. Prinzipiell ist ein Austauscher dann als Katalysator geeignet, wenn er das katalytisch wirksame Ion als Gegenion enthält. In Frage kommen als Gegenionen hauptsächlich H^+ und OH^- , aber auch Metalle.

In der pharmazeutischen Industrie werden verschiedene Antibiotika wie Streptomycin und andere, auch Tetracycline aus ihren Nährlösungen durch schwach saure Kationenaustauscher gebunden. Durch Regeneration mit verdünnten Mineralsäuren werden die entsprechenden Substanzen dann quantitativ vom Austauscher abgetrennt. In der Medizin werden bei Bildung überschüssiger Salzsäure magenlösliche Kapseln von gepulverten Austauscherharzen verabreicht, um der durch Cl^- -Ionen begünstigten Bildung von Magen- und Zwölffingerdarmgeschwüren entgegenzuwirken (60,61). Es wird angenommen, daß die beobachtete gute Wirksamkeit solcher Präparate darauf beruht, daß neben der Entfernung

der Cl-Ionen die Pepsinwirkung unterbunden wird.

Kationenaustauscher in der H^+ -Form werden zur Ausschwemmung von Ödemen benutzt.

Gründe für die Behandlung der Weine mit Ionenaustauschern.

Bei der Behandlung von Wasser mit Ionenaustauschern und Adsorptionsharzen hatte man beobachtet, daß Kationen, Anionen und auch organische Bestandteile aus Lösungen entfernt werden können. Es war deshalb naheliegend, daß versucht wurde, Ionenaustauscher bei der Weinbehandlung einzusetzen. Verschiedene Gründe sprachen für eine Austauscherbehandlung:

- 1.) Die Behandlung mit Kationenaustauschern zur Verhinderung von kristallinen Ausscheidungen (Weinstein, Calciumtartrat, Calciumoxalat, schleimsaure Salze);
- 2.) die Behandlung mit Anionenaustauschern zur Entsäuerung von minderen Jahrgängen, um die Naßzuckerung zu umgehen;
- 3.) die Behandlung mit Adsorptionsharzen zur Behebung der Hochfarbigkeit und zum Entfernen unangenehmer Geruchs- und Geschmacksstoffe.

Der Weinsteinausfall aus Wein während der Gärung oder später ist auf die schlechte Löslichkeit des Kaliumbitartrat in äthanolischen Lösungen zurückzuführen. Außerdem wird der Ausfall von Weinstein durch die niedrigen Kellerlagerungstemperaturen begünstigt. Mit Weinstein fällt noch Calciumtartrat aus (12). Normalerweise ist die ausfallende Menge an Calciumtartrat gering, sie erhöht sich aber erheblich bei Weinen, die mit Calciumsalzen entsäuert wurden. Der Ausfall von Weinstein hängt noch besonders vom pH-Wert ab und wird auch durch den biologischen Säureabbau beeinflusst. Weinstein bildet übersättigte Lösungen,

seine Ausscheidung dauert unter normalen Kellerlagerungsbedingungen bis zu einem Jahr. Als weitere bei der Lagerung von Wein beobachteten Kristallausscheidungen nennt KIELHÖFER (18) Calciumoxalat und schleimsaure Salze (20). P.BÖHRINGER (19) sieht in der Abscheidung von Calciumtartrat eine Folge der Bentonitbehandlung. Von anderen Autoren wurde eine Metalltrübung von Weinen in Aluminiumfässern beobachtet, was auf einer Erhöhung des Aluminiumgehaltes von 1ppm auf 5ppm beruhen dürfte.

Mit der experimentellen Bestimmung des Löslichkeitsproduktes des Weinstein in Weinen in Abhängigkeit von den verschiedenen Weininhaltsstoffen haben sich W.DIEMAIR und G.MAIER (45) eingehend befaßt, mit dem Ziel, an Hand der bestimmaren Inhaltsbestandteile Angaben für die Weinsteinstabilität zu finden.

Bei dem heutigen beschleunigten Ausbau der Weine kommt es leicht zu Ausscheidungen von Weinstein, wenn der Wein zu früh auf Flaschen gefüllt wird. Noch ungünstiger sind die Verhältnisse bei Schaumwein, denn mit der Erhöhung des Alkoholgehaltes durch die zweite Gärung wird die Stabilität noch unsicherer.

Aus allen diesen Gründen war man bemüht, den Ausfall dieser Stoffe zu beschleunigen oder zu verhindern. Zur Beschleunigung des Weinsteinausfalles wurde bisher der Wein bis nahe an seinen Gefrierpunkt abgekühlt und mehrere Tage lang unter Umrühren in isolierten Kühltanks stehen gelassen. KOCH und GEISS (13) stellten Eiweißausscheidungen fest, die wohl durch die pH-Änderung beim Weinsteinausfall erfolgten. Bei Rotwein wurden von RENTSCHLER und SCHÄPPI (14) Abscheidungen von Proteinen, Tannin, Farbstoffen und Eisenverbindungen beobachtet. Da die bisher angewandten Methoden entweder sehr zeitraubend (Lagerung im Faß) oder sehr teuer waren (Kälteverfahren) wurden neue Verfahren er-

probt, die den Weinsteinausfall beschleunigen oder verhindern sollten.

So beschrieb 1956 SCAZZOLA (16) die Metaweinsäure als Weinstabilisator. Metaweinsäure wird nach R.RENTSCHLER (21) durch Erhitzen und Wasserentzug aus d-Weinsäure gewonnen. Durch Zugabe von 10g/hl Metaweinsäure soll die Weinsteinausscheidung bis zu 9 Monaten verhindert werden.

In der Folgezeit beschäftigten sich F.PRILLINGER (22) und R.D. BEGUNOVA (23) ebenfalls mit Präparaten, die Metaweinsäure als wirksame Substanz enthielten. K.HENNIG (24) berichtete von einem Präparat Anticremor DC, das Natriumhexametaphosphat und Natriumphosphat enthielt und die Weinsteinabscheidung verzögern sollte.

Um eine Weinstabilisierung zu erreichen, wurde von verschiedenen Autoren eine Entfernung von Weinbestandteilen empfohlen. So wurden mit Hilfe von Kationenaustauschern Kalium und Calcium teilweise entfernt. Die ersten amerikanischen Autoren (25) verwandten Zeolithe zum Austausch des Kaliums gegen Natrium. Nach der Entwicklung der Kunstharzaustauscher auf Polystyrolbasis wurden verschiedene Patente auf Anwendungsverfahren dieser Harze erteilt. Mit der Behandlung von Weinen mit Kationenaustauschern befaßten sich AUSTERWEIL (26,27), RANKINE (28), FARKAS (29), Mc Garvey (30), ORDILLE (31), DICKINSON (32), GEORGIEV (33), sowie BONASTRE (34), ONGARO (35), PROCOPIO (36), AGABALJANZ (37), wie auch BEGUNOVA (23), HENNIG (39), ferner LICEV (40), GARRONE (41), BERG (42), GEORGHIEV (43), BÖHRINGER (44) und MAIER (45).

Zur Anwendung kamen die Austauschertypen Amberlite -IR-120 (30,28,47), Cecation (35), Duolite C20 (32), Duolite C25 (32),

Dowex 50 (28,47), Ionac C-240 (36), KCl-1 (37), SBS (37), Tartex-160 (32), Zeo-Karb-215 (28,35), -216 (28), -225 (28,47), Lewatit S100 (45), -S115 (45), -SP 100 (45), Saf-Austauscher (45), KU 1 (37), -2 (37), Castel 300E (43), -300 (Montecatini) (43).

Heute werden fast nur noch stark sulfonierte Polystyrolharze zur Behandlung von Weinen angewandt, weil diese einmal durch ihre höhere Kapazität und hohe Dissoziationsfähigkeit eine gute Wirksamkeit besitzen und zum anderen gut beständig sind. Die schwach sauren Carboxylharze haben auf Grund ihrer geringen Dissoziation wenig Wirkung. Dies kann man umgehen, indem man die Carboxylharze zuvor in die Na-Form überführt, die schneller reagiert. Von verschiedenen Autoren werden Austauscher auf der Basis von Phenol, Hydrochinon, Salicylsäure und p-oxy-Benzoesäure auf Grund ihres starken hydrolytischen Zerfalls abgelehnt. Bei der Anwendung der Austauscher in der reinen H-Form wird der pH-Wert der Weine stark gesenkt, der Wein wird saurer. Dies ist bei den deutschen Weinen oft nicht erwünscht. Im Gegensatz dazu wird bei den säurearmen Weinen südlicher Länder diese "Säurezunahme" begrüßt. Wird die reine Na-Form der Austauscher verwandt, so wurde eine schlechte geschmackliche Beeinflussung beobachtet (34). Auch kann eine abführende Wirkung auftreten (Na_2SO_4) (47). Um beide Nachteile möglichst wenig in Erscheinung treten zu lassen, schlugen Rankine (47) und Dickinson (32) eine kombinierte Beladung der Austauscher vor. AMSTERWEIL (46) und BONASTRE (48) traten für eine Beladung mit Calcium- und Magnesiumsalzen ein. In der Literatur wurde nun von manchen Autoren das Einrührverfahren, von anderen das Durchlaufverfahren beschrieben und empfohlen. KONLECHNER (49) beschrieb ein Durchlaufver-

fahren, das im Nebenstrom arbeitete. Bei den Säulenverfahren wurden die ersten Anteile der behandelten Lösung besonders stark verändert (39), die Kapazität des Harzes wurde gut ausgenutzt. Beim Einrührverfahren wirkte der Austauscher sofort auf die gesamte zu behandelnde Weinmenge und griff sie nicht so stark an. Die Kapazität des Harzes wurde jedoch nur zum Teil ausgenutzt. AUSTERWEIL versuchte durch dauernde Veränderung der Säulenbelastung eine Lösung gleicher Zusammensetzung zu erhalten. Das von KONLECHNER beschriebene im Nebenstrom angewandte Säulenverfahren löste diese Schwierigkeit durch verschiedene Durchflußgeschwindigkeiten im Hauptstrom. Bei diesen Verfahren fällt das Durchmischen am Ende des Austauschvorganges weg.

Von den Kationenaustauschern wurden im allgemeinen nur Kationen gebunden. Außer Kalium wurden noch Calcium, Magnesium und andere Schwermetalle adsorbiert (46, 30, 28, 26). Verschiedene Autoren beschrieben die Abhängigkeit des Austauschvorganges von den Durchlauf- und Regenerationsbedingungen. Durch teilweises Entfernen der Kationen wurde meist eine biologische Stabilität erreicht. Bei der Schaumweinherstellung traten deshalb Schwierigkeiten auf, weil die erwünschte zweite Gärung nicht oder nur sehr schwer wieder in Gang kam. Für die Adsorption von Schwermetallen fanden verschiedene Forscher gute (26,37), andere unterschiedliche (30), und dritte sehr schlechte Ergebnisse. Von RANKINE (59) und PERCIVAL (58) werden die anomalen Ergebnisse auf Komplexbildung der Metalle mit Wein- und Äpfelsäure zurückgeführt. Nach PATO (65) besteht eine Abhängigkeit zwischen dem pH-Wert und der Komplexzerfallskonstante und somit der Austauschbarkeit. Über die Veränderung der N-Substanz bei der Be-

handlung mit Kationenaustauschern wurde von FARKAS (29), MAIER (45) und AGABALJANC (62) berichtet, DIEMAIR und MAIER untersuchten die unterschiedliche Adsorption von Aminosäuren während des Austauschvorganges. Er stellte bei Lewatit SP 100 eine Adsorption von Eiweiß fest. FARKAS vermutet, daß durch die Entfernung von N-Substanz Albumintrübungen verhindert werden könnten.

Die meisten Autoren befaßten sich mit der geschmacklichen Beeinflussung. AUSTERWEIL (46), PROCOPIO (36) und MINDLER (63) stellten eine Verbesserung des Geschmacks fest, während RANKINE (28), DICKINSON (32), BEGUNOVA (23), AGABALJANC (37), LICEV (40) keine geschmackliche Veränderung beobachteten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Behandlung der Weine mit Kationenaustauschern von fast allen Autoren befürwortet wird. Durch Zulassung der Kationenaustauscher zur Kellerbehandlung des Weins könnten die hohen Kosten des Kühlverfahrens eingespart werden. Eine zweite Möglichkeit zur Erreichung der Weinsteinstabilität ist die Anwendung von Anionenaustauschern. Einige Autoren vergleichen das Entsäuerungsverfahren mit CaCO_3 mit einem Anionenaustausch. Allgemein wurde festgestellt, daß durch Anionenaustauscher vor allem die mehrbasischen Säuren Phosphorsäure, Schwefelsäure und Weinsäure entfernt werden. Für Äpfelsäure wurde eine schlechte Adsorption beobachtet (39). Von MINDLER (63) wurde eine negative geschmackliche Beeinflussung festgestellt. Beim Vergleich kalk- und austauscherentsäuerter Weine fand KIELHÖFER (69) die austauscherbehandelten Weine geschmacklich besser. Beim Säulenverfahren beobachtete KOCH (70) einen Verlust an Bukett, ein Leer- und Flachwerden der Weine. Nach den Beobachtungen von RANKINE (28) und auf Grund theoretischer

scher Überlegungen sind stark basische Anionenaustauscher für die Behandlung von Weinen ungeeignet, da sie ihn zu stark verändern; schwach basische Austauscher werden empfohlen. Das Durchlaufverfahren wurde für die Behandlung mit Anionenaustauschern von den meisten Autoren abgelehnt.

Bisher wurden von verschiedenen Untersuchern für die Behandlung von Wein folgende Anionenaustauscher erprobt:

Amberlite-IR4 (28), -IR4B (76,75), -IR45 (30), -IRA410 (76), -AN2F (64), Ceanion (35), De-Acidite- E (28,35), -FF (28), - G (28), - H (28), Dowex 1 (76), - 2 (76), Ionac A 300 (36), Lewatit MI (77,69,70), Permutit E (70), Austauscher SAF (70).

Alle Autoren befassen sich nur mit der Frage der Entfernbarkeit von Äpfel- bzw. Weinsäure. Die Frage einer Beeinflussung der N-Substanz wird nicht erörtert.

Problemstellung.

Bei kritischer Durchsicht der Literatur zeigt sich, daß die Veränderung von Weininhaltsstoffen nicht auf sämtliche theoretisch beeinflussbaren Substanzen ausgedehnt wurde. So wurden z.B. die quantitativen Veränderungen bei Aminosäuren und Eiweiß durch Kationenaustauscher nur von DIEMAIR und MAIER (45) mit einigen Austauschern untersucht. Bei der Behandlung der Weine mit Anionenaustauschern wurde von keinem der Autoren auf die Möglichkeit einer Beeinflussung der Stickstoffsubstanzen des Weins eingegangen. Keiner der Untersucher befaßte sich mit einer möglichen Löslichkeit der Austauschersubstanz. Es erschien daher wünschenswert, Untersuchungen über einige weitere Kationenaustauscher anzustellen, um beurteilen zu können, welche Austauscher für die Behandlung von Wein geeignet erscheinen.

Außerdem sollten die sich widersprechenden Angaben über die geschmackliche Beeinflussung von Wein durch Kationen- und Anionenaustauscher in Modellversuchen überprüft werden.

II. Experimenteller Teil.

1.) Die Veränderung von Modellweinen und Weinen ^{+) durch} Austauscherbehandlung.

Behandlung mit Kationenaustauschern.

Durchlaufversuche mit Modellweinen mit und ohne Aminosäuren und Eiweiß. Die Methodik sämtlicher Durchlaufversuche wurde auf die von G.MAIER beschriebene Versuchsanordnung abgestellt. Es wurde die in Abb. Nr.4 schematisch gezeichnete Apparatur benutzt. Die zu behandelnde Flüssigkeit befand sich im Vorratsgefäß A und gelangte über die Austauschersäule B und den Auslauf E in das Auffanggefäß. Dabei waren die Ventile 1,2,3 geöffnet, 3 jedoch nur soweit, daß die Flüssigkeit mit 20 Tropfen pro Minute aus E ablief. Durch D wurde über E Luft nach A angesaugt, um die Untersuchungsflüssigkeit nicht fortwährend der Luft auszusetzen. Die Kationenaustauscher wurden zunächst 24 Stunden in destilliertem Wasser gequollen und dann mit 5 %iger Salzsäure in einer Säule solange behandelt, bis im Eluat kein Calcium mehr nachzuweisen war. Es wurden jeweils 10g gequollener, mit Filtrierpapier oberflächlich getrockneter Austauscher zu den Versuchen verwandt. Die zylindrische Austauschersäule war dann bei 1,5 cm Durchmesser ca.8 cm

⁺⁾ Von der Firma Henkell & Co., Wiesbaden-Biebrich, wurden Sektgrundweine zu den Untersuchungen zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle verbindlich gedankt sei.

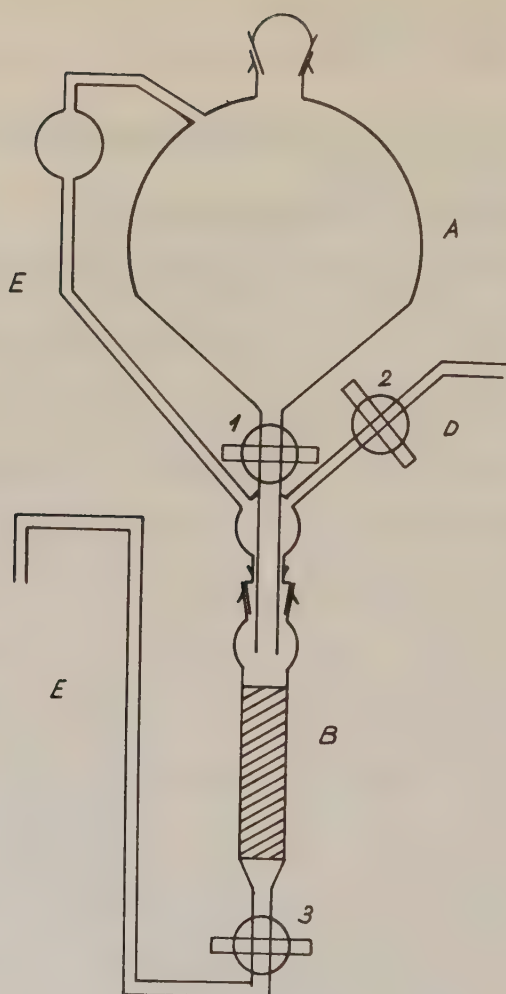


Abb.4: Apparatur für Austauschversuche.

hoch. Wegen der geschilderten negativen Beeinflussung beim Vorliegen des Austauschers in der reinen H^+ -Form und Na^+ -Form wurde gemischt regeneriert, d.h. die Austauscher wurden zuerst in die H^+ -Form und dann zum Teil in die Na^+ -Form übergeführt. Alle Austauscher wurden mit 23 ml HCl (5%) regeneriert, mit 25 ml destilliertem Wasser nachgewaschen und mit 13 ml NaCl (5%) versetzt, und mit destilliertem Wasser bis pH=5 ausgewaschen. Die Austauscher wurden gleich beladen, so daß ein Vergleich der Analysenergebnisse gewährleistet war. Infolge der verschiedenen Kapazität der Harze war dies jedoch nur in beschränktem Maße möglich. Zum Auswaschen wurde destilliertes Wasser, nicht Leitungswasser verwendet, wie bei W.DIEMAIR und G.MAIER beschrieben, da das Leitungswasser in seiner Zusammensetzung stark schwankte und deshalb keine reproduzierten Ergebnisse gewährleisten schienen. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Abhängigkeit des ausgetauschten K^+ von den Regenerationsbedingungen.

% Kaliumverlust bei verschiedenen Regenerierungsbedingungen.
(15 ml Austauscher).

angewandte HCl (5 %)ml	NaCl (5%)							
	0 ml				30 ml			
	a	b	c	d	a	b	c	d
3,5	34,6	12,5	7,9	1,2	66,8	31,2	9,1	8,6
7,0	56,2	18,9	8,6	3,5	68,9	48,3	18,3	7,6

Durchlaufbedingungen:

- a = 250 ml in 3 Stunden,
- b = 500 ml in 3 Stunden,
- c = 750 ml in 3 Stunden,
- d = 1,5 l in 6 Stunden.

Die Geschwindigkeit beim Regenerieren und bei den Durchlaufversuchen wurde auf 20 Tropfen/Min. eingestellt. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die ablaufende Flüssigkeit wurde mit Hilfe des Fraktionssammlers Radi Rac Abb.5) in gleiche Fraktionen aufgeteilt. Das Gerät ermöglichte es, die Versuchsflüssigkeit nach einem bestimmten Zeitablauf oder nach Ablaufvolumen in gleiche Fraktionen zu trennen. Die Durchlaufversuche wurden mit je 1 l Untersuchungslösung pro 10 g Austauscher nach oben beschriebener Methode durchgeführt.

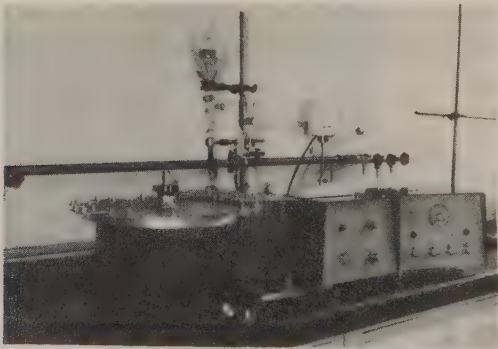


Abb.5: Fraktionssammler Radi Rac.

Zu den Versuchen mit Kationenaustauschern mußten zahlreiche Serienanalysen durchgeführt werden. Da die amtlichen Untersuchungsmethoden einen großen Aufwand an Zeit, Reagentien und Apparaturen erforderten und für Serienanalysen ungeeignet erschienen, wurden die von W.DIEMAIR und G.MAIER benutzten Methoden übernommen.

Es mußten bestimmt werden: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Gesamtstickstoff und Eiweiß.

Natrium wurde nach DIEMAIR und GUNDERMANN (99) und DIEMAIR und MAIER direkt nach der Verdünnung 1:100 flammenphotometrisch bestimmt. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach dem Quotientenverfahren, mit dem W.DIEMAIR und G.MAIER sehr gute Ergebnisse erhielten.

Kalium wurde nach denselben Methoden wie Na^+ bestimmt. Die Nullpunkte wurden nicht jeweils nachgestellt, sondern abgelesen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden entsprechend umgerechnet. Es wurden pro Bestimmung 4 Ablesungen vorgenommen.

Calcium wurde nach dem von DIEMAIR und MAIER angegebenen Verfahren durch inverse Titration (0,001-M-Komplexonlösung, Indikator Calconcarbonsäure-Methylrot) bestimmt, da die flammenphotometrische Methode zu ungenau war und die gravimetrische Methode zu viel Zeit erforderte. Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$\text{Ca (mg/l)} = \frac{400,8}{a}, \text{ wobei } a \text{ die Menge des}$$

verbrauchten Weins in ml bedeutet.

Magnesium wurde nach der Differenzbestimmung durch inverse Titration bestimmt (Indikator Eriochromschwarz T). Die Berechnung erfolgte nach der Formel :

$$\text{Mg (mg/l)} = \frac{0,6069 (40,08 a - zy)}{y},$$

wobei bedeuten:

$z = \text{Ca}^{2+}$ -Gehalt (mg/l)

$y =$ Verbrauch an Wein für $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

$a =$ vorgelegte Menge 0,001-M-Komplexon.

Der Gesamtstickstoff wurde nach Kjeldahl in einer Parnas-Wagner-Apparatur bestimmt.

Die flüchtige Stickstoffsubstanz (Ammonium-Salze) wurde aus dem alkalischen Wein im Wasserdampfstrom abdestilliert und titrimetrisch erfaßt.

Das Eiweiß wurde nach der von W.DIEMAIR und G.MAIER angegebenen Methode nach Ausfällen mit Phosphormolybdänsäure-Reagens, Zentrifugieren und Auflösen in NaOH (Biuretreaktion mit CuSO_4) bestimmt. Nach zweistündigem Stehenlassen, Zentrifugieren und Abfiltrieren durch ein Schwarzbandfilter wurde im "Lumetron" der Phonovolt Corporation die Extinktion bei 530 nm gemessen. Eine Eichkurve wurde wie von DIEMAIR und MAIER beschrieben aufgestellt. Dazu wurde im Eiweißniederschlag der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt und die daraus berechneten Eiweißgehalte (Multiplikation mit 6,25) gegen die im Lumetron gemessene Extinktion aufgetragen.

Die Durchlaufversuche wurden in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Es stellte sich heraus, daß die Austauscher gleichen Typs annähernd gleiche Wirkung zeigten. Es sollen deshalb nur die Analysenergebnisse der einzelnen Fraktionen je eines Vertreters eines Austauschertyps angegeben werden.

Eines stark sauren Austauschers auf Polystyrolbasis (Duolite C25),

eines stark sauren Austauschers auf Phenolbasis (Duolite C3),

eines schwach sauren Austauschers (Duolite CS101).

Das Verhalten der einzelnen Austauscher ist sehr gut auch aus den Analysenwerten ersichtlich.

Bei der Untersuchung der Austauscherfraktionen wurde nach je 100 ml Ablauf eine Fraktion von 15 ml erfaßt und analysiert.

Untersuchung des mit dem Kationenaustauscher Duolite C25 behandelten Modellwein 5.

(mg/l	Na ⁺	K ⁺	pH
Ausgangslösung	350	425	3,25
Fraktion 1	80	0	2,55
" 2	320	0,5	2,60
" 3	510	0,5	2,65
" 4	590	0,5	2,85
" 5	590	150	3,00
" 6	580	240	3,05
" 7	500	340	3,12
" 8	490	375	3,20
" 9	400	415	3,25
" 10	350	425	3,25

Untersuchung des mit Duolite C3 behandelten Modellweins 5.

(mg/l	Na ⁺	K ⁺	pH
Ausgangslösung	350	425	3,25
Fraktion 1	400	< 0,5	2,80
" 2	510	150	2,90
" 3	410	280	2,95
" 4	370	390	3,05
" 5	365	455	3,15
" 6	360	440	3,10
" 7	360	430	3,20
" 8	360	425	3,25
" 9	350	425	3,25
" 10	350	425	3,25

Untersuchung des mit Duolite Cs101 behandelten Modellweins 5.

(mg/l	Na ⁺	K ⁺	pH
Ausgangslösung	350	425	3,25
Fraktion 1	295	310	3,12
" 2	300	375	3,15
" 3	290	375	3,15
" 4	300	380	3,15
" 5	310	380	3,18
" 6	310	380	3,22
" 7	310	380	3,22
" 8	310	380	3,22
" 9	310	380	3,25
" 10	310	400	3,25

Aus den Durchlaufversuchen mit den drei verschiedenen Austauschertypen ist zu entnehmen, daß die Austauscher zunächst das Kalium der Lösung gegen H^+ und später gegen Na^+ austauschen. Der pH-Wert sinkt zunächst ab, um dann allmählich wieder anzusteigen und nach etwa 800 ml Ablauf wieder den Anfangswert zu erreichen. Das auf Polystyrolbasis hergestellte stark saure Duoliteharz C25 und der Phenolharzaustauscher Duolite C3 unterscheiden sich nur durch ihre unterschiedliche Kapazität. Im Gegensatz dazu steht das Verhalten des schwach sauren Duolite CS101, der während des Gesamtdurchlaufs sowohl Kalium als auch Natrium ständig aufnimmt. Dies ist wohl auf seine geringe Dissoziation zurückzuführen.

Untersuchung des Gesamtdurchlaufs des aminosäurefreien Modellweins 4.

Ausgangs- lösung (mg/l)	K^+ 1400	Na^+ 10	Ca^{2+} 100	Mg^{2+} 100	NH_4^+ 62
Austauscher					
Duolite C20	943	247	-	-	32
Duolite C25	980	220	-	-	21
Duolite C3	1275	144	-	62	52
Duolite C10	1310	90	-	72	43
Duolite CS101	1230	132	38	63	46
Lewatit S100	1013	188	-	-	25
Lewatit S115	964	235	-	-	20
Lewatit CNO	1320	132	46	72	53
Lewatit HBN	1030	176	-	-	35

Ergebnisse:

Die stark sauren Duolite- und Lewatitaustauscher zeigen die stärkste Adsorption von Kalium, Calcium und Magnesium. Die Phenolharze Duolite C3 und C10 entfernen Calcium gut, Magnesium dagegen schlecht. Die schwach sauren Duolite CS101 und Lewatit CNO entfernen sowohl Kalium als auch Calcium und Magnesium auf Grund ihrer geringen Dissoziation schlecht. Die unterschiedliche Wegnahme der Metalle durch die stark sauren Austauscher ist auf die verschiedene Kapazität zurückzuführen.

Untersuchung des Gesamtdurchlaufs des Modellweins 6.

Ausgangs- lösung (mg/l)	K ⁺ 1400	Na ⁺ 10	Ca ²⁺ 100	Mg ²⁺ 100	Ges.N 275	NH ₄ ⁺ 35
Austauscher						
Duolite C20	1010	253	28	36	174	18
Duolite C25	998	234	20	30	184	16
Duolite C3	1284	132	32	82	146	18
Duolite C10	1324	75	28	68	158	12
Duolite CS101	1252	142	73	75	241	23
Lewatit S100	1055	192	20	36	181	16
Lewatit S115	996	225	18	42	192	19
Lewatit CNO	1308	86	54	76	238	29
Lewatit HBN	1082	182	22	35	136	22

Ergebnisse:

Die Adsorption von Kalium entspricht den in vorstehender Tabelle (Modellwein 4) gefundenen Ergebnissen. Die schwache Adsorption von Calcium und Magnesium ist auf die Komplexbildung des

Ca^{2+} mit Zitronen- und Phosphorsäure zurückzuführen. Die Adsorption der N-Substanz ist recht unterschiedlich. Sie liegt bei den stark sauren Austauschern auf Polystyrolbasis (Duolite C20, -C25; Lewatit S115, -S100) in der gleichen Größenordnung. Stärkere Adsorption zeigen der Kohleaustauscher Lewatit HbN und die Phenolharze Duolite C3 und C10. Die schwach sauren Harze nehmen am wenigsten N-Substanz auf.

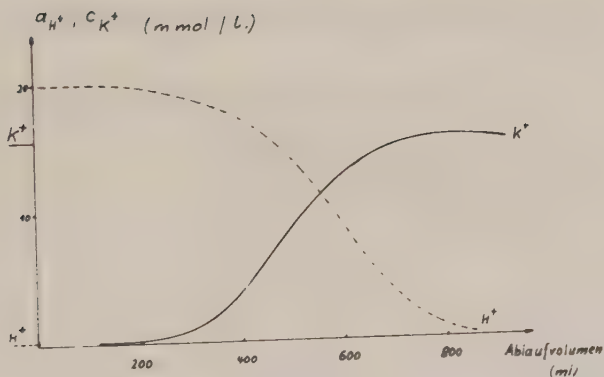


Abb.6: Durchlauf einer KCl-Weinsäurelösung durch Duolite C25.

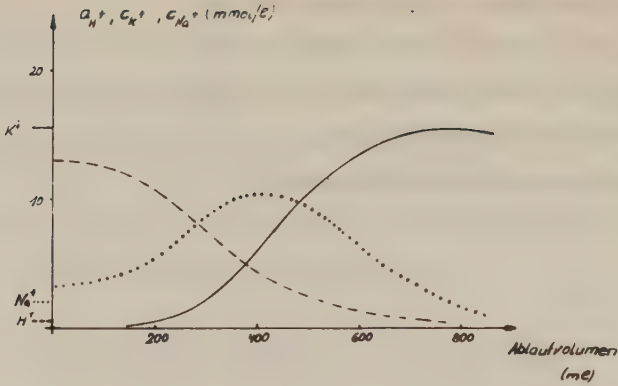


Abb.7: Durchlauf von Modellwein 11 durch Duolite C25.

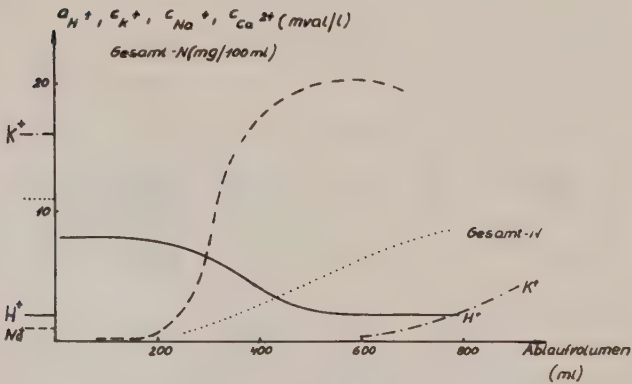


Abb.8: Durchlauf von Wein durch Duolite C25.

Versuche mit eiweißhaltigem Modellwein.

Ausgangslösung	a	b
	675 mg/l N	762 mg/l N
Lewatit S115	668	755
Lewatit S100	670	760
Lewatit HBN	570	665
Lewatit CNO	670	757
Duolite C25	669	759
Duolite C20	670	760
Duolite CS101	670	755
Duolite C3	655	728
Duolite C10	658	740

a = Modellwein 4 + Ovalbumin

b = Modellwein 4 + Gelatine

pH-Änderung des Gesamtablaufs des Weins 1.

Ausgangslösung	pH = 3,32
Austauscher	
Lewatit S 100	3,02
Lewatit S 115	3,00
SAF -	3,08
Duolite C 20	3,10
Duolite C 25	3,01
Duolite C 3	3,10
Duolite C 10	3,09
Lewatit CNO	3,05
Duolite CS 101	3,05
Lewatit HBN	3,02

Untersuchung des Gesamtablaufs des Weins 1.

Ausgangs- lösung	K ⁺ 1022	Na ⁺ 30	Ca ²⁺ 25	Mg ²⁺ 28	Ges.N 530	Eiweiß-N(mg/l) 83
Austauscher						
Lew.S100	722	393	15	20	322	79
Lew.S115	693	415	18	18	353	80
Duol.C20	712	423	12	18	339	76
Duol.C25	684	412	24	22	351	82
SAF	718	408	16	16	345	78
Duol.C3	921	362	22	20	294	49
Duol.C10	901	382	26	25	283	53
Lew.CNO	881	363	10	18	433	81
Duol.CS101	801	385	12	21	441	79
Lew.HBN	807	401	-	-	263	43

Aminosäuren der einzelnen Fraktionen (Lewatit HBN).

(Probe nach je 100 ml entnommen).

Aminosäure	Ausgangs- lösung	Fraktionen							
		1	2	3	4	5	6	7	8
α -aminobutters. 2+		+	+	+	+	2+	2+	2+	2+
Arginin 2+					+	+	+	+	+
Asparagins. 2+			(+)	+	+	+	+	+	2+
Glutamins. 2+			+	+	+	+	+	+	2+
Glycin 2+									+
Histidin 2+								+	+
Isoleucin 2+				+	+	+	2+	2+	2+
Leucin 2+									
Lysin 2+									
Methionin 2+				+	+	+	+	+	2+
Phenylalan. 2+								+	+
Prolin 2+		+	+	2+	2+	2+	2+	2+	2+
Serin 2+						+	+	+	+
Threonin 2+								+	+
Tyrosin 2+								+	+
Valin 2+							+	+	2+
γ -aminobutters. 2+		+	+	+	+	+	+	+	+

Aminosäuren der einzelnen Fraktionen (Duolite CS 101).

Probe nach je 100 ml entnommen.

Aminosäure	Ausgangslösung	Fraktionen			
		1	2	3	4
Cystin	3+	+	+	2+	3+
Histidin	3+		+	+	2+
Lysin	3+		+	+	2+
Arginin	3+		(+)	+	2+
Serin	3+	+	+	+	2+
Asparagins.	3+	+	2+	3+	3+
Glycin	3+		+	2+	3+
Hydroxyprol.	3+	+	2+	3+	3+
Threonin	3+	+	+	2+	3+
Glutamins.	3+	+	2+	3+	3+
Alanin	3+	+	+	+	2+
Prolin	3+	+	+	2+	2+
γ -aminobutters.	3+	+	+	2+	2+
Methionin	3+	+	2+	2+	3+
Tryptophan	3+		(+)	+	2+
Valin	3+	+	+	+	2+
Phenylalan.	3+		(+)	+	2+
Isoleucin	3+		+	+	3+
Leucin		(+)	+	+	2+

Aminosäuren der einzelnen Fraktionen (Duolite C25).

Probe nach je 100 ml entnommen.

Aminosäure	Ausgangs- lösung	Fraktionen				
		1	2	3	5	9
Cystin	3+		+	+	2+	3+
Histidin	3+			+	+	2+
Lysin	3+	+	2+	2+	2+	3+
Arginin	3+			(+)	+	2+
Serin	3+	+	2+	2+	2+	3+
Asparagins.	3+	(+)	+	2+	2+	2+
Glycin	3+	(+)	+	+	2+	2+
Hydroxyprol.	3+	+	+	2+	3+	3+
Threonin	3+		+	2+	3+	3+
Glutamins.	3+		+	2+	3+	3+
Alanin	3+			+	2+	3+
Prolin	3+		(+)	3+	3+	3+
γ-aminobutters.	3+		+	+	2+	3+
Methionin	3+		+	2+	3+	3+
Tryptophan	3+			+	2+	3+
Valin	3+		+	2+	2+	3+
Phenylalan.	3+		+	2+	2+	3+
Isoleucin	3+	+	2+	2+	2+	3+
Leucin	3+	+	2+	2+	3+	3+

Einrührversuche mit Modellweinen mit und ohne Aminosäuren
und Eiweiß.

Bei den Einrührversuchen wurden die oben beschriebenen Austauscher benutzt. Die Kontaktzeit betrug entsprechend der Versuchsdauer beim Durchlaufverfahren etwa 16,5 Std.

Einrührversuche mit Modellwein 4.

(mg/l)	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
Ausgangslösung	1400	10	100	100	62
Austauscher					
Duolite C20	1013	210	-	-	30
Duolite C25	983	240	-	-	30
Duolite C3	1295	142	-	66	48
Duolite C10	1308	96	-	78	45
Duolite CS101	1222	132	25	62	52
Lewatit S100	1092	176	-	-	29
Lewatit S115	1004	218	-	-	28
Lewatit CNO	1332	86	43	72	52
Lewatit HBN	1012	184	-	-	41

Einrührversuche mit Modellwein 6.

(mg/l)	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ges.N.	NH ₄ ⁺
Ausgangslösg.	1400	10	100	100	275	35
Austauscher						
Duolite C20	1080	240	-	-	180	21
Duolite C25	1018	225	-	-	178	19
Duolite C3	1283	130	-	75	163	22
Duolite C10	1318	70	-	80	148	24
Duolite CS101	1245	125	65	68	240	25
Lewatit S100	1110	182	-	-	200	21
Lewatit S115	1025	220	-	-	194	20
Lewatit CNO	1318	85	61	82	225	26
Lewatit HBN	1118	175	-	-	122	22

Einrührversuche mit Wein 1.

(mg/l)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ges.N.	Eiw.N.
Ausgangslösg.	30	1022	25	28	530	83
Austauscher						
Lewatit S100	364	802	15	18	320	78
Lewatit S115	389	710	18	23	356	78
SAF	398	753	12	18	338	76
Duolite C20	398	776	14	16	348	79
Duolite C25	402	712	21	20	368	80
Duolite C3	355	892	-	-	332	53
Duolite C10	362	926	-	-	295	56
Lewatit CNO	320	897	28	20	482	80
Duolite CS101	379	871	14	17	438	80
Lewatit HBN	397	832	-	-	282	37

Bei dem Einrührverfahren wurde bei den Modellweinen mit und ohne Aminosäuren eine geringere Menge an Kalium ausgetauscht; Calcium und Magnesium wurden viel besser entfernt. Möglicherweise wurden die gebildeten Komplexe (Modellwein 6) bei längerem Kontakt mit dem Austauscher adsorbiert. Bei der Behandlung von Wein wurden für Ca²⁺ und Mg²⁺ ähnliche Ergebnisse erhalten wie beim Durchlaufverfahren, nur Duolite C3 und -C10 hielten die Metalle quantitativ zurück.

Beim Vergleich zwischen Durchlauf- und Einrührverfahren fallen zunächst die unterschiedlich ausgetauschten Metallmengen auf. Dies ist, wie bereits beschrieben, darauf zurückzuführen, daß beim Einrührverfahren nicht die gesamte Kapazität der Austauscher ausgenutzt werden kann. Sonstige grundsätzliche Unter-

schiede bestehen nicht (Ausnahme: Duolite C3 und -C10). Lediglich die Adsorption der Stickstoffsubstanzen ist gegenüber dem Kalium leicht erhöht.

In der Praxis dürfte das Durchlaufverfahren dem Einrührverfahren vorzuziehen sein, da es einfacher und übersichtlicher zu handhaben ist. Außerdem ist es wirtschaftlicher (Regeneration direkt in der Säule; kein Verlust an Austauschersubstanz).

Zusammenfassend kann über die Wirkung der Kationenaustauscher folgendes gesagt werden: Bei der gewählten kombinierten Regeneration mit Salzsäure und Kochsalz wird das im Wein vorhandene Kalium gegen H^+ , dann gegen Na^+ ausgetauscht. Eine Ausnahme bilden schwach saure Austauscher, die bei großen Mengen Na^+ im auszutauschenden Gut über die ganze Reaktionszeit hinweg Natrium aufnehmen. Sind Ca^{2+} und Mg^{2+} vorhanden, so werden diese Ionen recht gut adsorbiert. Der festgestellte unterschiedliche Austausch kommt wohl durch Komplexbildung zustande. Die im Wein vorhandenen freien Aminosäuren liegen bei dem im Wein herrschenden pH-Wert als Kationen vor und werden deshalb ebenfalls ausgetauscht. Dabei dürften jedoch nebenbei noch Adsorptionerscheinungen eine Rolle spielen. Das Eiweiß wird verschieden stark adsorbiert.

Entsprechend ihres chemischen Aufbaues werden die Harze eingeteilt in :

Stark saure Austauscher auf Phenolbasis (Duolite C3 und C10),
stark saure Austauscher auf Polystyrolbasis (Lewatite S100 und S115; Duolite C25 und C20),

schwach saure Austauscher auf Acrylsäurebasis (Lewatit CNO;
Duolite CS101),

der stark saure Kohleaustauscher Lewatit HBN.

Die stark sauren Kationenaustauscher Duolite C3 und C10 bewährten sich bei den durchgeführten Versuchen schlecht. Sie zeigten, durch ihre niedrige Kapazität bedingt, nur eine geringe Adsorption von Kalium. Sie entfernten relativ viel Stickstoffsubstanz, auch Eiweiß. Diese beiden Austauscher scheinen für die Weinbehandlung wenig geeignet zu sein.

Die sulfonierten Polystyrol-Austauscher (Lewatite S115 und S100; Duolite C25 und C20) zeigten eine zufriedenstellende Wirkung gegenüber Kalium. Lewatit S115 und Duolite C25 schienen für die Behandlung von Wein am besten geeignet.

Die schwach sauren Kationenaustauscher Lewatit CNO und Duolite CS101 adsorbieren nicht die ihrer Kapazität entsprechenden Mengen an Kalium aus dem Wein. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die -COOH-Gruppe sehr schwache Dissoziation zeigt und der Austauscher nur im alkalischen Milieu voll wirksam ist. Die Aminosäuren und das Eiweiß wurden nur in geringem Maße entfernt.

Der stark saure Kohleaustauscher Lewatit HBN nimmt eine Sonderstellung ein, denn neben seiner Austauschwirkung zeigt er noch kräftige Adsorptionskraft. Infolge der sehr hohen Verminderung der Stickstoffsubstanz schien er nicht geeignet zur Behandlung von Wein.

Behandlung mit Anionenaustauschern.

Durchlaufversuche mit Modellweinen mit und ohne Aminosäuren

und Eiweiß. Zur Behandlung der Weine mit Anionenaustauschern im Durchlaufverfahren wurden die bereits beschriebenen Apparaturen benutzt (siehe S.25,26).

Beim Behandeln des Weins mit Anionenaustauschern gaben die verschiedenen Autoren nur an, daß mehrbasische Säuren vor den einbasischen bevorzugt werden. Die Gründe hierzu sind nicht bekannt. Ohne Zweifel spielt hier der verschieden starke Dissoziationsgrad eine Rolle. Bei Durchlaufversuchen mit einer sauren wässrigen Lösung (pH=3,0) von Wein-, Äpfel-, Zitronen-, Bernstein-, Milch-, Phosphor-, und Schwefelsäure wurde papierchromatographisch festgestellt, daß die Säuren in der Reihenfolge: Eissig-, Bernstein-, Milch-, Zitronen-, Äpfel-, Wein-, Phosphor- und Schwefelsäure in der abfließenden Lösung erscheinen (siehe auch Abb.9). Betrachtet man die pK-Werte der einzelnen Säuren und die nach MICHAELIS (91) dazu berechneten dissoziierten Anteile, so sieht man, daß die Bindung an den Austauscher von der Dissoziationskonstanten abhängt. Es wurde festgestellt, daß die Trennung der einzelnen Säuren nicht sehr scharf erfolgt. Dies ist dadurch bedingt, daß mit der Ionenaustauschchromatographie gleichzeitig eine Verdrängungsreaktion verbunden war.

pK-Werte der verschiedenen Säuren und ihre dissoziierten Anteile (bei pH=3).

Säure	pK-Wert	diss.Anteil (%)
Schwefelsäure	a) 0	98,7
Phosphorsäure	a) 2,148	87,4
	b) 7,198	0,002
Weinsäure	a) 3,033	43,3
	b) 4,366	2,05
Äpfelsäure	a) 3,40	28,43
	b) 5,04	0,2
Zitronensäure	a) 3,128	27,75
	b) 4,761	1,7
	c) 6,396	$3,3 \cdot 10^{-6}$
Milchsäure	a) 3,860	12,3
Bernsteinsäure	a) 4,207	5,8
	b) 5,638	0,2
Essigsäure	a) 4,756	1,7

Zur papierchromatographischen Auftrennung von aliphatischen organischen Säuren werden verschiedene Fließmittel benutzt, bevorzugt werden alkalische (NH_3 -haltige). Da aber eine quantitative Auswertung mit Hilfe der potentiometrischen Titration erfolgen sollte, mußte ein saures Fließmittel benutzt werden, um die titrimetrische Bestimmung unmittelbar nach Elution vornehmen zu können.

So wurde das von LEHONGRE (92,93) angegebene Fließmittel (II) (n-Butanol/tert.Amylalkohol/Wasser/Ameisensäure = 75/25/30/30),

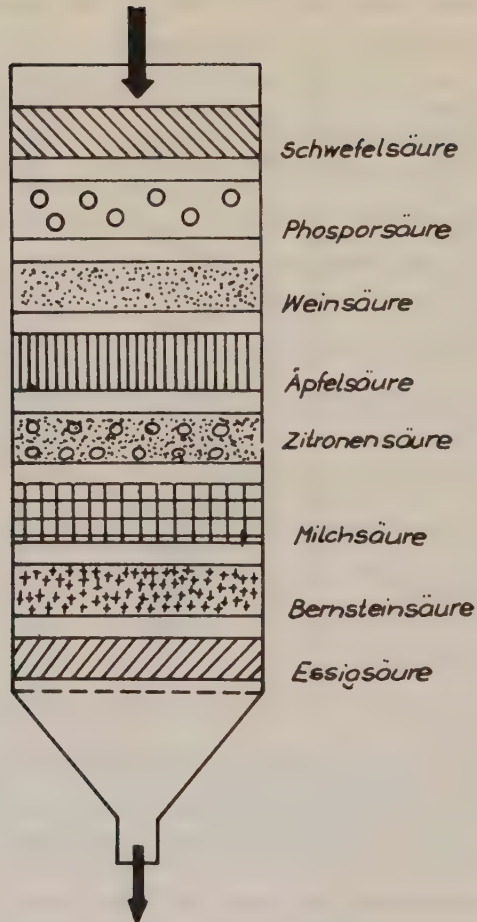


Abb.9 : Trennung organischer Säuren an schwach basischen Anionenaustauschern.

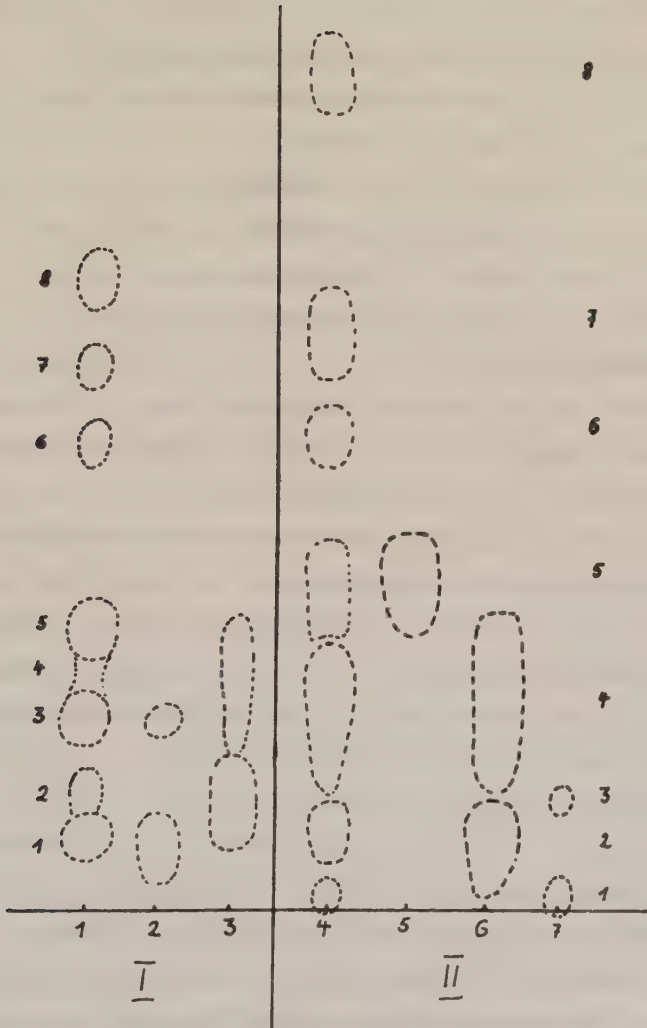


Abb.10 : Chromatographische Trennung der im Wein vorhandenen Säuren.

später anstelle von n-Butanol sekundäres Butanol (I) verwandt (siehe Abb.10).

Mit dem Fließmittel I wurde die Probe I (Wein) in 8 verschiedene Flecken

- | | |
|---------|-------------------------|
| 1 und 3 | Schwefelsäure (Probe 2) |
| 2 und 4 | Phosphorsäure (Probe 3) |
| 3 | Weinsäure |
| 5 | Zitronensäure |
| 6 | Äpfelsäure |
| 7 | Bernsteinsäure |
| 8 | Milchsäure |

aufgetrennt.

Die Trennung von Schwefel-, Phosphor-, Wein- und Zitronensäure war nicht zufriedenstellend. Das von LEHONGRE (92) angegebene Fließmittel (I) trennte Phosphorsäure (Probe 6) und Schwefelsäure (Probe 7) gut. Bei Phosphorsäure ist der untere, bei Schwefelsäure der obere Flecken als "Kationenfleck" zu vernachlässigen. Dagegen wurde keine Trennung bei der Milch- und Bernsteinsäure erreicht. (5=Weins., 6=Zitronens., 7=Äpfels., 8=Milch- und Bernsteins.). Dadurch daß jeweils je eine Probe mit Fließmittel I und II entwickelt wurde, konnten die Veränderungen aller Säuren festgestellt werden.

Zum Nachweis der chromatographisch aufgetrennten Säuren benutzt man meistens Reagentien, die die gemeinsame Eigenschaft der sauren Reaktion nachweisen. So wurden an Indikatoren vor allem Bromphenolblau, Bromkresylgrün und andere in schwach alkalischer und gepufferter Lösung als Sprühreagentien benutzt. Die Anwendung dieser Reagentien hatte den Nachteil, daß die erscheinenden Flecken unbeständig waren. FLECH (94) und JERCHEL (95)

verwandten den Fluoreszenzindikator Acridin (5 mg in 100 ml Äthanol) mit gutem Erfolg. Diese Methode hatte den Vorteil, daß die auf den Chromatogrammen markierten Säureflecken nach dem Sprühen noch titrimetrisch bestimmt werden konnten.

Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Säuren mußte nun eine der großen Zahl an Säurebestimmungen angemessene Methode gefunden werden. Die Trennung der verschiedenen Säuren auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Bariumsalze, die in den amtlichen Bestimmungsverfahren ausgenutzt wird, war zu umständlich und zeitraubend. Als schnelle Trennmöglichkeit kam nur eine chromatographische Methode in Frage. Mit den oben angegebenen Fließmitteln wurde die in Abb.10 gezeigte Trennung erreicht.

Für die quantitative Auswertung der Chromatogramme standen zur Verfügung :

Die Fleckengröße-Stoffgehalt-Beziehung (102, 103), nach der die Fleckenlänge bzw. die Fleckenfläche einer Substanz dem Logarithmus der Stoffmenge proportional ist.

Die von WIELAND und FISCHER (105,94) entwickelte Methode der Retentionsanalyse.

Die titrimetrische Bestimmung nach Elution der Flecken (101). Da die Methoden 2 und 3 bei gleicher Genauigkeit (94) wie Methode 1 umständlicher waren, wurde die Methode 1 vorgezogen.

Vorbereitung der Proben: Mit Hilfe von Kationenaustauschern (H^+ -Form) wurden die vorliegenden Salze in die freien Säuren übergeführt. Um Störungen bei den Versuchen mit aminosäurehaltigen Weinen zu vermeiden, wurde dazu der stark saure Kohleaus-tauscher Lewatit HBN (1 Spatelspitze auf 10 ml Untersuchungs-flüssigkeit) verwandt, der die Aminosäuren quantitativ adsorbiert.

Ein Verlust an vorhandenen Säuren wurde nicht festgestellt. Die quantitative Auswertung der Fleckengröße-Stoffgehaltbeziehung (Indikator Acridin) lieferte für den Bereich von 80-100 Substanz pro Fleck zufriedenstellende Ergebnisse, die eine relative Standardabweichung von $\pm 5\%$ zeigten (siehe auch 94). Auf jedem Chromatogramm wurden Vergleichssubstanzen bekannter Konzentration mitentwickelt. Abb.11 zeigt eine Eichgerade für die quantitative Auswertung der Fleckengröße-Stoffgehaltbeziehung.

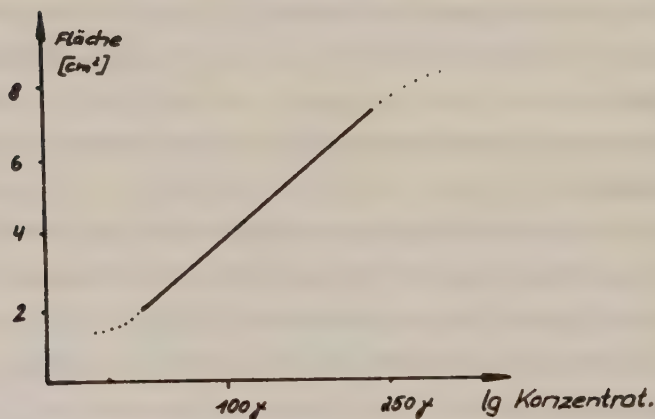


Abb.11: Eichgerade zur quantitativen Auswertung der Fleckengröße-Stoffgehaltsbeziehung.

Die Essigsäure wurde nach der Methode von BOHM quantitativ bestimmt. Die in geringer Menge vorliegenden Anionen (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure) wurden halbquantitativ abgeschätzt, da nur wenig Untersuchungsmaterial (je 15 ml) zur Verfügung stand.

Veränderungen des Modellweins 7 beim Durchlaufen einer Säule
von Lewatit MI.

Ausgangslösung	Weinsäure 3,0	Äpfelsäure 3,0
Fraktion		
1	< 0,5	< 0,5
2	< 0,5	0,5
3	< 0,5	0,8
4	0,5	1,20
5	0,8	1,50
6	1,25	2,20
7	1,77	3,75
8	2,75	3,00
9	3,20	3,20
10	3,10	3,10

Im Durchlaufversuch wurde von dem schwach basischen Lewatit MI die Weinsäure besser adsorbiert als Äpfelsäure. Die Trennung der Äpfel- und Weinsäure war bei Erschöpfung des Austauschers sehr scharf. Der Gehalt an Wein- und Äpfelsäure steigt über den Anfangswert hinaus an, da das in der Lösung vorhandene Sulfat und Phosphat infolge größerer Selektivität die Wein- und Äpfelsäure vom Austauscher abdrängt.

Untersuchung des Gesamtablaufs des Modellweins 8.

Säuren g/l.	Aus- gangsl.	Anionenaustauscher				
		Lewatit		Permutit	Duolite	
		MI	MP60	EP	A4	A7
Wein-	3,0	1,01	1,50	2,00	1,25	1,00
Äpfel-	3,0	1,60	1,90	2,35	1,65	1,50
Zitronen-	3+	+	+	++	+	+
Bernstein-	2,0	1,90	2,00	2,00	2,00	1,95
Milch-	2,0	1,95	1,85	2,00	1,95	1,90
Phosphor-	3+	+	(+)	++	+(+)	+
Schwefel-	3+	(+)	(+)	(+)	+	(+)
Essig-	1,50	1,45	1,40	1,50	1,42	1,46

Untersuchung des Gesamtablaufs des Modellweins 9.

(Einteilung und Austauscher wie in obiger Tabelle)

Säuren	Aus-					
	gangsl.					
Wein-	3,0	1,12	1,55	1,90	1,30	1,0
Äpfel-	3,0	1,70	1,80	2,40	1,45	1,65
Zitronen-	3+	+	+	+	+	+
Bernstein-	2,0	1,85	1,95	1,90	1,90	1,90
Milch-	1,90	2,00	1,95	1,95	1,90	1,85
Phosphor-	3+	+	+	++	+	+
Schwefel-	3+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Essig-	1,50	1,45	1,38	1,48	1,45	1,45
Ges.N.	0,265	0,253	0,250	0,245	0,243	0,247

Untersuchung des Gesamtdurchlaufs des Weins 5.

Säuren (g/l)	Ausgangsl.	Anionenaustauscher				
		Lewatit		Permutit	Duolite	
		MI	MP60	EP	A4	A7
Wein-	3,1	1,32	1,76	2,00	1,42	1,35
Äpfel-	2,8	1,80	2,11	2,40	1,80	1,75
Zitronen-	3+	+	++	++	++	++
Milch-	2,10	2,00	1,95	2,00	1,95	1,95
Bernstein-	1,90	1,82	1,90	1,85	1,80	1,82
Phosphor-	3+	2+	2+	2+	2+	2+
Schwefel-	3+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Essig-	1,22	1,15	1,18	1,05	1,11	1,07
Ges.N.	0,470	0,458	0,460	0,452	0,445	0,445
Eiweiß	0,122	0,118	0,115	1,05	1,11	1,07

Bei den Durchlaufversuchen mit verschiedenen schwach basischen Anionenaustauschern wird festgestellt, daß die im Wein vorhandenen Anionen in der Selektivitätsreihe: Sulfat > Phosphat > Tartrat > Malat > Ziträt > Lactat > Succinat > Acetat verschieden stark adsorbiert werden. Das Sulfat und Phosphat werden aus Modellweinen sehr gut, aus Weinen schlechter entfernt. Weinsäure wird besser als Äpfelsäure und Zitronensäure adsorbiert. Essig-, Milch- und Bernsteinsäure werden nicht verändert. Es werden keine Aminosäuren, von einigen Austauschern jedoch Eiweiß zurückgehalten.

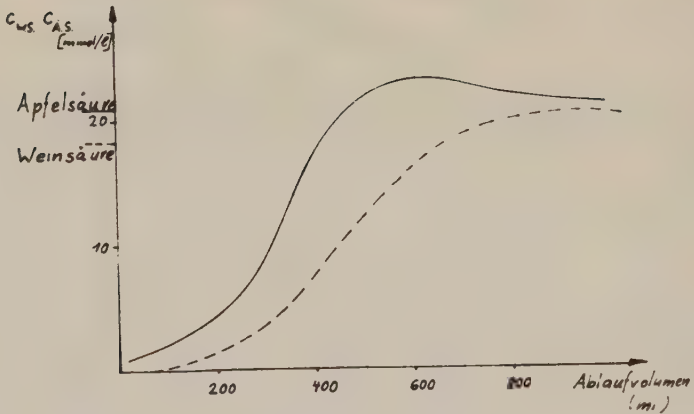


Abb.12: Durchlauf von Wein durch Lewatit MI.

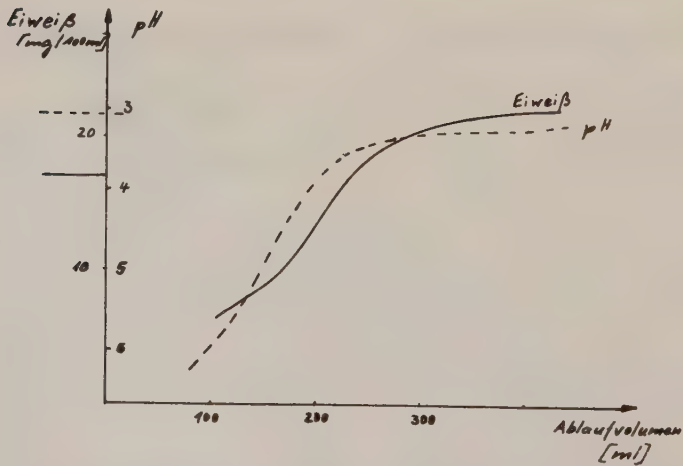


Abb.13: Adsorption von Eiweiß in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Veränderung von Modellwein 8 durch Anwendung von Anionenaustauschern im Einrührverfahren.

Säuren g/l	Ausgangsl.	Anionenaustauscher				
		Lewatit		Permutit	Duolite	
		MI	MP60	EP	A4	A7
Wein-	3,0	1,28	1,65	2,00	1,45	1,32
Äpfel-	2,0	1,75	2,00	2,30	1,85	1,85
Zitronen-	3+	+	+	+	+	+
Bernstein-	2,0	1,90	1,95	1,90	1,85	1,85
Milch-	2,0	1,95	1,90	1,95	1,90	1,85
Phosphor-	3+	+(+)	++	++(+)	+(+)	+(+)
Schwefel-	3+	+	+	+	+	+
Essig-	1,50	1,45	1,48	1,45	1,42	1,45

Veränderung von Modellwein 9 durch Anionenaustauscher.

(Einteilung und Versuchsanordnung wie oben).

Säuren	Ausgangsl.					
Wein-	3,0	1,40	1,75	2,00	1,50	1,40
Äpfel-	3,0	2,00	2,30	2,40	1,80	1,75
Zitronen-	3+	+	+	+	+	+
Bernstein-	2,0	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Milch-	2,0	1,95	1,90	1,85	1,85	1,90
Phosphor-	3+	+(+)	2+	2+	2+	2+
Schwefel-	3+	+	+	+	+	+
Ges.N.	0,265	0,255	0,250	0,245	0,240	0,250
Essig-	1,50	1,45	1,45	1,43	1,48	1,45

Veränderung von Wein 5 durch Behandlung mit Anionenaustauschern (Einrührverfahren).

Säuren g/l	Ausgangsl.	Anionenaustauscher				
		Lewatit		Permutit	Duolite	
		MI	MP60	EP	A4	A7
Wein-	3,1	1,67	2,00	2,20	1,80	1,65
Äpfel-	2,8	2,00	2,30	2,50	2,20	2,00
Zitronen-	3+	2+	2+	2+	2+	2+
Milch-	2,10	2,00	1,95	1,95	2,00	1,95
Bernstein-	1,90	1,80	1,90	1,85	1,90	1,80
Phosphor-	3+	+(+)	++	++	++	+(+)
Schwefel-	3+	+	+	+	+	+
Essig-	1,22	1,15	1,20	1,10	1,12	1,20
Ges.N.	0,470	0,462	0,455	0,443	0,437	0,438
Eiweiß	0,122	0,120	0,118	0,110	0,112	0,120

Wie bei den Kationenaustauschern hat das Einrührverfahren eine geringere Wirkung als das Durchlaufverfahren. In Bezug auf die Veränderung der Säuren verhalten sich die Austauscher gleich, an N-Substanz wird mehr adsorbiert.

Vergleich zwischen Durchlauf- und Einrührverfahren.

Die beiden Verfahren zeigen keine Unterschiede in Bezug auf Adsorption der Säuren. Beim Einrührverfahren kann die volle Kapazität der Austauscher nicht zur Wirkung kommen, daher ist die Adsorption der Säuren geringer. Da im Einrührverfahren relativ mehr N-Substanz entfernt wird, ist das Durchlaufverfahren vor-

zuziehen, das außerdem den wirtschaftlichen Vorteil der Regeneration im Reaktionsgefäß besitzt.

Vergleich einiger Ionenaustauscher.

Der Lewatit MI scheint für die Behandlung der Weine am besten geeignet zu sein, da er bei hoher Kapazität eine gute Adsorptionswirkung gegenüber Phosphor-, Schwefel-, Wein- und Äpfelsäure zeigt; die N-Substanz wird kaum verändert. Der Lewatit MP60 bietet infolge seiner großen Volumenänderung während der Be- und Entladung erhebliche technischer Schwierigkeiten. Der Permutit EP ist infolge des Kornzerfalls nicht anwendbar. Die Duolite-Austauscher A4 und A7 scheiden aus organoleptischen Gründen (siehe S.70) aus.

2. Prüfung auf von den Austauschern in Lösung gehende Stoffe.

Nach DORFNER (73) sind Ionenaustauscher feste, in geeigneter Weise unlöslich gemachte, hochmolekulare Polyelektrolyte, die mit den entsprechenden Gegenionen reagieren können. Da die Ionenaustauscher in steigendem Maße zur Behandlung von Lebensmitteln verwandt werden, schien es notwendig, Extraktionsversuche mit geeigneten Lösungsmitteln durchzuführen.

Methodik der Extraktionsversuche: Die Austauscher wurden in nicht fabrikfrischem Zustand angewandt; sie wurden jeweils dreimal be- und entladen. Dazu wurde über die in der H-Form vorliegenden Kationenaustauscher solange 5 %ige Kochsalzlösung filtriert, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte (pH = 3,5); dann wurde mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen. Regeneriert wurde mit 5 %iger Salzsäure und zwar solange, bis das ablaufende Filtrat stark sauer reagierte (auf 100 g gequollenem Austauscher 150 ml 5 %ige Salzsäure pH = 1-2). Anschließend wurde mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers auf pH 5 gesunken war.

Zu den Extraktionsversuchen wurden die Austauscher in der H-Form (Kationenaustauscher) und in der OH-Form (Anionenaustauscher) benutzt. Die Anionenaustauscher wurden in der oben angegebenen Weise verhandelt. Zu ihrer Regeneration wurde frisch hergestellte karbonatfreie Natronlauge benutzt.

Die Extraktionsversuche wurden entsprechend der allgemeinen Kunststoffanalyse (8) mit doppelt destilliertem Wasser, 10%igem Äthanol und 3 %iger Essigsäure durchgeführt. Um einen Vergleich zu den Bedingungen der Weinbehandlung zu haben, wurde noch 10%

Äthanol und 3 % Essigsäure angewandt. Zu den Versuchen wurde jeweils eine 20 g Trockensubstanz entsprechende Menge feuchten Austauscherharzes verwandt, das mit 280 ml Lösungsmittel 6 Stunden lang extrahiert wurde (Versuchsreihe A). In einer zweiten Versuchsreihe wurden praktische Bedingungen angewandt, indem auf dieselbe Menge Austauscher (20 g) 1000 ml Extraktionsmittel benutzt wurden (Versuchsreihe B). Die Extraktionsdauer wurde auf 20 Min. verkürzt. In den anfallenden Extrakten wurde der Trocken- und Glührückstand gravimetrisch bestimmt, außerdem auch die Permanganatzahl nach den "Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung". Die Ergebnisse der Extraktionsversuche sind in folgenden Tabellen zusammengefaßt:

Versuchsreihe A:
=====

Ergebnisse bei Kationenaustauschern:

Wasserextrakt:

(jeweils mg/20 g Austauschersubstanz)

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit S115	0,9	0,9
Lewatit CNO	46,9	38,6
Lewatit S100	6,1	1,7
Lewatit SP100	8,0	4,1
Duolite C25	10,7	4,2
Duolite C20	7,0	3,8
Duolite C 10	2,8	0,9

Äthanolextrakt:

Austauscher	Trockenextrakt	Glührückstand
Lewatit S115	2,4	0,3
Lewatit	38,4	21,2
Lewatit S100	5,4	1,2
Lewatit SP100	4,3	0,5
Duolite C25	1,0	0
Duolite C20	0,3	0
Duolite C10	0,7	0,2

Essigsäureextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit S115	0,9	0,1
Lewatit CNO	33,0	17,6
Lewatit S100	1,0	0
Lewatit SP100	4,1	0,6
Duolite C25	0,8	0,1
Duolite C20	0,3	0
Duolite C10	0,7	0,2

Äthanol-Essigsäureextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit S115	2,5	0,4
Lewatit CNO	41,0	22,5
Lewatit S100	5,3	0,8
Lewatit SP100	4,6	0,6
Duolite C25	1,2	0,2
Duolite C20	5,6	0,3
Duolite C10	6,3	3,3

Oxydierbarkeit des Wasserextrakts:

Austauscher	Zusatz der Kaliumpermanganatlösung	
	in der Kälte	in der Hitze
Lewatit S115	4,7	4,2
Lewatit CNO	9,4	8,9
Lewatit S100	6,0	5,7
Lewatit SP100	11,2	9,3
Duolite C25	5,1	5,0
Duolite C20	5,3	4,7
Duolite C10	7,2	4,8

Die angeführten Werte sind als mg KMnO_4 /20 g Austauschertrockenmasse angegeben.

Versuchsreihe B:

=====

Wie schon erwähnt, wurden in der Versuchsreihe B die Extraktionsdauer und Lösungsmittelmenge den Methoden der Praxis angeglichen.

Da auf Grund der Erfahrungen und Untersuchungen verschiedener Autoren (siehe auch S.20 u.23) für die Weinbehandlung nur stark saure Kationenaustauscher und schwach basische Anionenaustauscher in Frage kommen, wurden die Untersuchungen auf diese Austauschertypen beschränkt.

Wasserextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit S115	0	0
Lewatit S100	0	0
Duolite C25	0,8	0
Duolite C20	0,8	0
Permutit RS	1,2	0

Äthanolextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit S115	0	0
Lewatit S100	0	0
Duolite C25	0,8	0
Duolite C20	0,9	0
Permutit RS	1,1	0

Essigsäureextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit S115	0	0
Lewatit S100	0	0
Duolite C20	1,0	0
Duolite C25	0,8	0
Permutit RS	1,0	0

Äthanol-Essigsäureextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit S115	0,8	0
Lewatit S100	1,0	0
Duolite C20	1,3	0
Duolite C25	1,4	0
Permutit RS	1,6	0

Oxydierbarkeit des Wasserextrakts:

(mg KMnO_4 /20 g Austauscher)

Austauscher	Zusatz der Reagenslösung	
	in der Kälte	in der Hitze
Lewatit S115	1,3	1,4
Lewatit S100	1,6	1,5
Duolite C25	1,8	1,9
Duolite C20	1,65	1,5
Permutit RS	2,2	1,9

Ergebnisse bei Anionenaustauschern:

Versuchsreihe A
=====

Wasserextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit MP60	1,2	0
Duolite A30G	6,7	0
Duolite A4	1,0	0
Duolite A7	1,7	0,9
Duolite A30B	1,0	0

Äthanolextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit MP60	1,2	0,4
Duolite A30G	4,7	0,8
Duolite A4	3,2	1,1
Duolite A7	8,2	5,5
Duolite A30B	1,2	0

Essigsäureextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit MP60	0,7	0,1
Duolite A30G	5,0	2,1
Duolite A4	5,4	1,7
Duolite A7	23,9	21,5
Duolite A30B	2,2	0,6

Äthanol-Essigsäureextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit MP60	1,3	0,5
Duolite A30G	5,2	2,3
Duolite A4	5,6	1,8
Duolite A7	18,6	7,8
Duolite A30B	2,3	0,5

Oxydierbarkeit des Wasserextraktes:

(mg KMnO_4 /20 g Austauscher)

Austauscher	Zusatz der Reagenslösung	
	in der Hitze	in der Kälte
Lewatit MP60	6,1	6,8
Duolite A30G	15,8	14,7
Duolite A4	28,3	24,7
Duolite A7	26,3	23,2
Duolite A30B	18,4	17,8

Versuchsreihe B:

=====

Da für die Weinbehandlung nur schwach basische Anionenaustauscher in Frage kommen, wurden die Extraktionsversuche der Versuchsreihe B auf diese Austauschertypen beschränkt.

Wasserextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit MP60	0,4	0
Lewatit MI	0,5	0
Duolite A4	1,9	0,1
Duolite A7	2,7	0
Permutit EP	0,8	0

Äthanolextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit MP60	0,2	0
Lewatit MI	0	0
Duolite A4	0,7	0,2
Duolite A7	0,9	0,4
Permutit EP	1,3	0,8

Essigsäureextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit MP60	0,8	0
Lewatit MI	0,3	0
Duolite A4	1,7	1,0
Duolite A7	1,0	0
Permutit EP	1,8	1,0

Äthanol-Essigsäureextrakt:

Austauscher	Trockenrückstand	Glührückstand
Lewatit MP60	0,7	0
Lewatit MI	0,4	0
Duolite A4	1,7	0
Duolite A7	3,0	0
Permutit EP	1,0	0

Oxydierbarkeit des Wasserextrakts:

(mg KMnO_4 /20 g Austauscher)

Austauscher	Zusatz der Reagenslösung	
	in der Hitze	in der Kälte
Lewatit MP60	1,9	1,9
Lewatit MI	6,0	6,0
Duolite A4	19,5	17,5
Duolite A7	14,5	14,5
Permutit EP	14,5	16,0

Nachweis und Charakterisierung der in Lösung gegangenen Stoffe. Wenn man die aus den Austauschern in Lösung gehenden Substanzen charakterisieren will, erhebt sich die Frage, um welche Art von Stoffen es sich handeln könnte. Auf Grund der angegebenen Ergebnisse (Wasserextrakt, Oxydierbarkeit, Trockenrückstand, Glührückstand) kann auf die Anwesenheit organischer Stoffe geschlossen werden.

Die Kunstharz-Ionenaustauscher bestehen aus einer räumlich vernetzten Matrix aus Kohlenwasserstoffketten mit eingebauten austauschfähigen Gruppen (1). Bei deren Synthesen werden verschiedene Wege eingeschlagen. Man geht entweder von den entsprechenden monomeren Stoffen aus und setzt diese zu Polykondensations- oder Polymerisationsprodukten um, oder man geht von dem Polymerisationsprodukten um, oder man geht von dem Polymerprodukt aus und fügt dann die Festionen ein. Beim dritten Verfahren einer Synthese werden die Ankergruppen während der Polykondensation eingeführt. Als Beispiele seien angeführt für Kationenaustauscher:

Die Polykondensation von p-substituiertem Phenol mit Formaldehyd (Ankergruppe -OH) (siehe S.70 Abb.15),
die Kondensation von Salicylsäure und Phenol mit Formaldehyd (Ankergruppe -OH und -COOH),
die Kondensation von sulfoniertem Phenol und Phenol mit Formaldehyd (Ankergruppen -OH, -SO₃H).

Für Anionenaustauscher:

Die Kondensation zwischen Polyaminen z.B. Diäthylentriamin, Phenol und Formaldehyd (Ankergruppen -NH-, = N -),
die Kondensation eines Polyhalogenkohlenwasserstoffes mit Stoffen, die Amino- oder Iminogruppen enthalten.

Einen Überblick über die genannten Synthesen gibt Abbildung 15. Die Austauscher sollen unlöslich aber quellfähig sein. Dies läßt sich durch abgestimmte Vernetzung (meistens mit Divinylbenzol) erreichen. Nicht vernetzte, lineare Polyelektrolyte sind oft wasserlöslich, während eine zu enge Vernetzung die Quellung unterdrücken und damit die Beweglichkeit der Gegenionen in der Austauschersubstanz herabsetzen kann, daß praktisch kein Austausch mehr stattfindet.

In der Patentliteratur sind mannigfache Synthesen zur Herstellung von Ionenaustauschern hauptsächlich auf Polystyrolbasis verzeichnet. Je nach Dissoziationsgrad werden schwach saure, saure und stark saure Kationenaustauscher bzw. schwach basische, basische und stark basische Anionenaustauscher unterschieden.

Von aus den Austauschern in Lösung gegangenen Stoffen kämen in Frage: Restmengen von Ausgangsstoffen (Monomersubstanzen), nicht umgesetzte Vernetzungsstoffe, Reste von Regenerierungs-

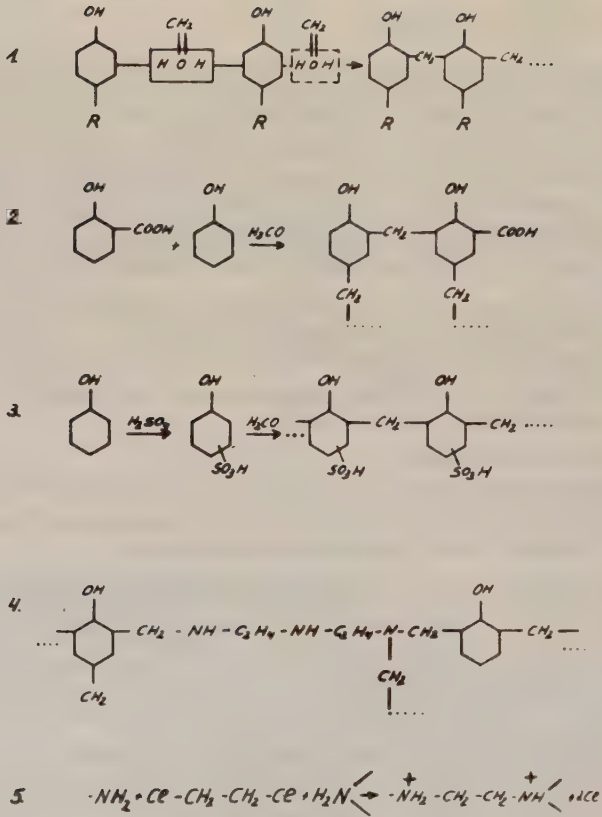


Abb.15: Übersicht über einige Austauschersynthesen.

mitteln, vielleicht auch durch hydrolytische Spaltung entstandene Substanzen.

Von den Anionenaustauschern könnten sich als Träger der Ankergruppen demnach aliphatische oder auch aromatische Amine ablösen. Auf Grund ihres Aufbaues könnten in den Extrakten der Kationenaustauscher je nach Matrix und Ankergruppe phenolische-, Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppen vorhanden sein. Darum wurden Elementaranalysen (Schmelze mit Kalium und Prüfung auf N und S) mit den Trockenrückständen, die bei stark sauren Kationenaustauschern zu einem positiven Nachweis von Schwefel und bei Anionenaustauschern zu einem positiven Nachweis von Stickstoff führten.

Nachweis von aromatischen Säuren (Sulfonsäuren und benzoessäure-ähnlichen Substanzen): Eine eingeengte Probe eines Wasserextraktes eines stark sauren Polystyrolsulfonsäure-Austauschers wurde bei Anwendung eines Puffers von pH=6,6 der Hochspannungselektrophorese unterworfen. Die im ultravioletten Licht stark fluoreszierende Substanz wanderte nach der Anode, was auf ihren Anion-Charakter schließen ließ. Auf Grund der oben angeführten Überlegungen konnte mit der Anwesenheit von Monomersubstanzen aus der Synthese des Austauschers gerechnet werden. Um zu prüfen, ob es sich um eine oder mehrere Substanzen handelte, wurde eine weitere Probe der Substanz auf Papier S&S 2043 b zweidimensional chromatographiert. Es zeigte 9 in verschiedenen Farben im ultravioletten Licht (366nm) fluoreszierende Flecken (siehe auch Abb. 1^b).

(Fließmittel: Richtung I : Butanol/Eisessig/H₂O=4/1/5,
Richtung II : Isopropanol/H₂O=3/2).

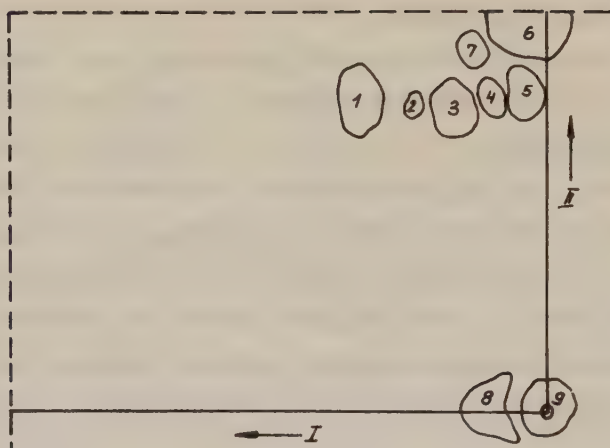


Abb.16 : Papierchromatographische Auftrennung der fluoreszierenden Stoffe.

Versuche, die Trockenrückstände der Extrakte einer ultrarotspektroskopischen Untersuchung zu unterziehen, führten zu keinem Ergebnis. Abb.17 zeigt ein mit Hilfe eines angefertigten Presslings aufgenommenes Spektrum eines Austauschereextrakts. Als Vergleichssubstanz wurde eine Verreibung von Austauscher-substanz in KCL verwandt.

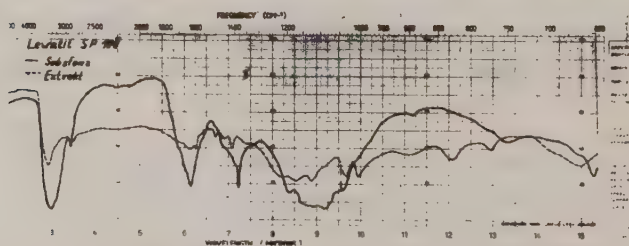
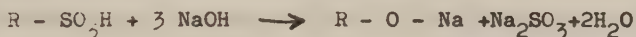


Abb. 17: IR-Spektrum eines Austauschereextrakts.

Das IR-Spektrum zeigt keine charakteristischen Banden, weil die Konzentration der zu identifizierenden Substanz zu gering ist.

Es wurde nach FEIGL (38) auf Sulfonsäuren geprüft. Bei den klassischen Verfahren zur Herstellung von Phenolen durch Alkalischmelze aromatischer Sulfonsäuren bildet sich als Nebenprodukt Alkalisulfit durch Austausch der SO_3H -Gruppe gegen eine Hydroxylgruppe. Der Nachweis der entstandenen schwefligen Säure bildet die Grundlage für den Nachweis aromatischer Sulfonsäuren nach folgender Reaktion :



Sulfinsäuren und Sulfonamide geben dieselbe Reaktion. Ihre Abwesenheit wurde durch geeignete Reaktionen nachgewiesen (Reaktion mit Fe (III); Bildung von NH_3). Die bei der Reaktion gebildete schweflige Säure wurde nach Ansäuern der alkalischen Lösung in einer Mikroapparatur nach REITH und WILLEMS (97) abdestilliert und in 0,1-N-NaOH aufgefangen. Der Nachweis der schwefligen Säure erfolgte durch die Reaktion nach PFLEIDERER, JECKEL und WIELAND (68).

Die Reaktion ist schon durch 2,5 γ Sulfit hemmbar, was nach PFLEIDERER, JECKEL und WIELAND darauf beruht, daß das Sulfit mit DPN ein Addukt bildet. Dieses Addukt zeigt bei 320nm eine charakteristische Absorption, mit Hilfe deren sich das Sulfit sogar quantitativ bestimmen läßt.

Außerdem wurde eine Reaktion mit Fuchsin-Formaldehyd nach WEST und GAEKE (67) ausgeführt, die die Anwesenheit von Sulfit beweist.

Zum Nachweis der aromatischen Sulfonsäuren mußte das zweite aus vorstehender Reaktion hervorgehende Produkt, das der betreffenden Sulfonsäure entsprechende Phenol nachgewiesen werden. Dazu wurde der saure Destillationsrückstand mit Äther ausgeschüttelt. Im Ätherrückstand war die Probe auf Phenole mit Millons Reagens nach FEIGL positiv.

Proben der Ätherrückstände und unbehandelte Wasserauszüge der Kationenaustauscher wurden nebeneinander auf Dünnschichtchromatogrammen mit Benzol als Fließmittel entwickelt. Nach dem Besprühen mit Sb(III)/Sb(V)-Reagens waren bei den Ätherrückständen 5-6 Flecke im UV-Licht zu sehen. Die unbehandelten Wasserextrakt-Substanzen bildeten einen fluoreszierenden Fleck am Startpunkt (siehe auch Abb.18). Die Beobachtung einer beim Stehenlassen mit Wasser auftretenden Fluoreszenz bei Kationenaustauschern führte zur UV-spektralphotometrischen Untersuchung der Wasserextrakte. Nach mehrtägigem Stehenlassen zeigten die Wasserextrakte Absorptionscharakteristika und zwar Absorptionsmaxima bei 193,224-226nm (siehe auch Abb.20). Die Absorptionsspektren der Wasserextrakte waren denen der Benzoesäure und deren Substitutionsprodukte sehr ähnlich. MOSER (90) fand für Benzoessäure Absorptionsmaxima bei 202, 228, 271 und 279 nm, für o-Tolyl-Benzoessäure bei 202, 228 und 271 nm. Diese Werte weichen leicht von den eigenen Untersuchungen ab, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß MOSER äthanolhaltige Lösungsmittel benutzte.

Messung der Extinktion der Wasserextrakte bei Kationenaustauschern. Auf Grund des bei 225 nm auftretenden Absorptionsmaximums der Wasserextrakte bei Kationenaustauschern wurde die Ex-

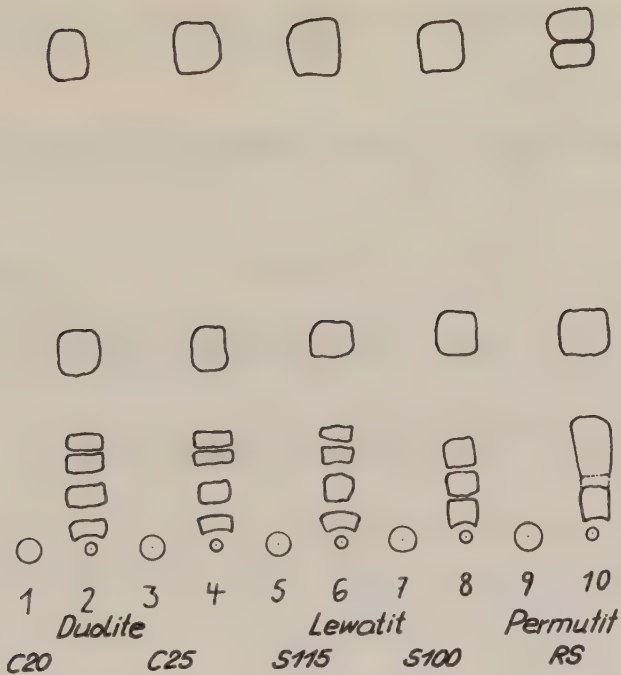


Abb.18 : Dünnschichtchromatogramm wässriger Austauscherextrakte und daraus durch Umsetzung erhaltener Phenole (siehe Seite 74).

tinktion der Wasserextrakte nach verschiedener Extraktionsdauer gemessen. Da die Konstitution der von den Austauschern in Lösung gegangenen Substanzen nicht bekannt und somit eine Bestimmung dieser Stoffe nicht möglich ist, kann die gemesse-

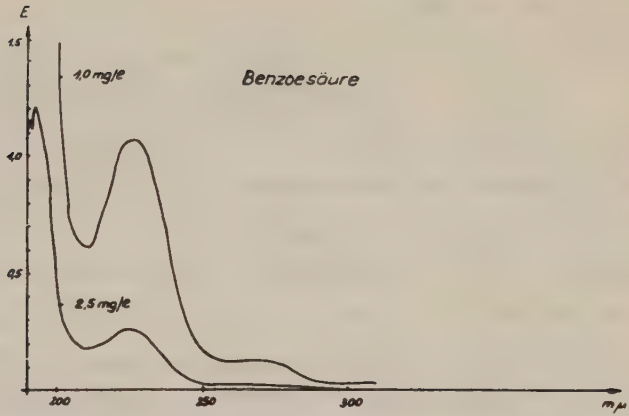


Abb.19 : Absorptionsspektrum von Benzoessäure.

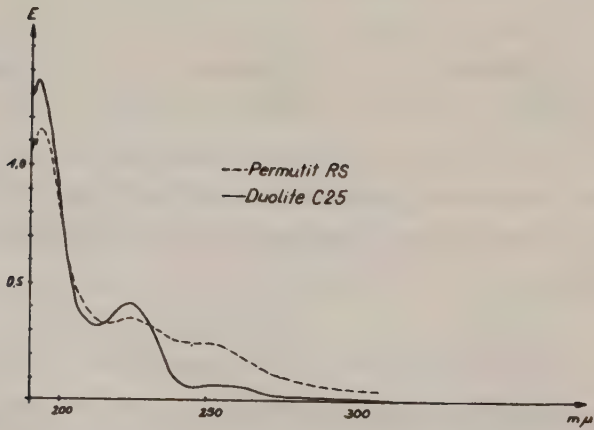


Abb.20 : Absorptionsspektren wässriger Austauscherextrakte.

ne Extinktion als Maß für die in Lösung gegangenen Stoffe gewertet werden. Eine quantitative Bestimmung erscheint auch nicht möglich, da es sich bei den abgelösten Stoffen nicht um eine einheitliche Substanz, sondern um ein Gemisch aromatischer Säuren (benzoesäureähnliche Substanzen; Sulfonsäuren) handelt (siehe auch Abb. 17, 18).

Extinktion der Wasserextrakte der Kationenaustauscher bei 225 nm. (2 cm Küvette) 20 g Austauscher/l

Extraktions- dauer (Tage)	Austauscher				
	Lewatit	Duolite		Permutit	
	S100	S115	C25	C20	RS
1	0	0,05	0,05	0	0
1	0	0,22	0,21	0	0,06
3	0,05	0,35	0,32	0,07	0,06
4	0,05	0,62	0,55	0,09	0,07
10	0,08	1,20	1,08	0,10	0,09
20	0,12	1,5	1,5	0,15	0,11

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß sich Lewatit S100, Duolite C20 und Permutit RS nahezu gleich verhalten. Nur bei Lewatit S115 und Duolite C25 ist die Absorption wesentlich höher. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Veröffentlichungen von DORFNER (74) und KUNIN (98), nach denen aromatische Verbindungen von Kationenaustauschern besonders fest adsorbiert werden. Möglicherweise werden die betreffenden Substanzen jedoch erst bis zur Sättigung zurückgehalten und dann erst abgegeben.

Nachweis von Aminen.

Eine stark eingeeengte Probe des Wasserextraktes wurde unter Verwendung eines Neutralpuffers der Hochspannungselektrophorese unterworfen. Die zur Kathode wandernde Substanz ließ sich mit Ninhydrin-Reagens anfärben. Diese Beobachtung sowie der Nachweis von Stickstoff läßt auf aminartige Substanzen schließen.

Die Prüfung der wässrigen Extrakte mit Neßler's Reagens nach E5 der Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung ergab unter den Extraktionsbedingungen B bei einigen Extrakten eine positive Reaktion. Bei längerer Extraktionsdauer (Versuchsreihe A, siehe S.61) war die Neßler'sche Reaktion in allen wässrigen Extrakten positiv. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Neßler-Reaktion in Wasser-, Äthanol- und Essigsäureextrakten (Versuchsreihe B, siehe S.63).

Prüfung der Extrakte auf Amine (Versuchsreihe B).

Austauscher	Wasserextr.	Äthanolextr.	Essigsäureextr.
Lewatit MI	-	-	-
Lewatit MP60	-	-	-
Duolite A4	+	+	+
Duolite A7	+	(+)	+
Permutit EP	-	-	-

Prüfung der Extrakte auf Amine (Versuchsreihe A).

Austauscher	Wasserextr.	Äthanolextrakt	Essigsäureextr.
Lewatit MI	+	+	+
Lewatit MP60	+	+	+
Duolite A4	+	+	+
Duolite A7	+	+	+
Permutit EP	+	+	+

Nach diesen qualitativen Ergebnissen erfolgte eine quantitative Bestimmung der Amine. Da keine geeignete Vergleichssubstanz zur Verfügung stand, wurden die Messungen auf das Ammoniumion bezogen. Dadurch können zwar keine exakten Aussagen gemacht werden, es bestehen jedoch gewisse Vergleichsmöglichkeiten zwischen den einzelnen Austauschern.

Von Anionenaustauschern abgelöste Amine (NH_4^+ als Vergleichssubstanz); angegeben als mg/l. (quant. Auswertung Nebler-Reaktion)

Austauscher	Extraktionsdauer (Tage)		
	1	5	14
Lewatit MI	0,1	0,4	4,3
Lewatit MP60	0,1	0,4	3,0
Duolite A4	0,1	0,4	6,0
Duolite A7	0,1	0,3	6,5
Permutit EP	0,1	0,4	6,0

Zur Identifizierung der aminartigen Stoffe wurden Proben der Wasserextrakte stark eingeeignet und der Hochspannungselektrophorese unterworfen. Dazu wurden die zur Analyse verwendeten Elektrophoresestreifen mit einem Puffer von pH=6,5 getränkt. Der Puffer wurde mit einer Wringmaschine zum Teil wieder entfernt. Die so präparierten Papierstreifen wurden auf die Glasplatte aufgewalzt. Die Analysenproben wurden in der Mitte des Elektrophoresepapiers in 5 cm langen Streifen aufgetragen und ein elektrisches Feld von 35V/cm angelegt. Nach einer Laufzeit von 20 Min. wurden die Elektrophoresestreifen aus der Apparatur entfernt und getrocknet. Die Anfärbung der Substanzen erfolgte mit den oben beschriebenen Ninhydrin-Reagens. Als Vergleichssubstanzen wurden Methyl-, Diäthyl-, Propyl- und Butylamin herangezogen. Wurde die von Methylamin durchlaufene Strecke gleich 1,00 gesetzt, so ergaben sich die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Laufstrecken.

Laufstrecken von Aminen:

(Puffer pH=6,5; Spannung 1800 V, 90-95 mA)

Methylamin	1,00
Äthylamin	0,84
Diäthylamin	0,68
n-Propylamin	0,70
n-Butylamin	0,57

vom Austauscher abgelöste aminartige Substanzen

Lewatit MI	0,07; 0,39; 0,42; 0,50; 0,53; 0,58 0,65
Lewatit MP60	0,76; 0,89; 1,01

Duolite A7	0,45; 0,53; 0,69; 0,74; 0,81; 0,87 1,01
Duolite A4	0,48; 0,58; 0,72
Permutit EP	0,40; 0,56; 0,69

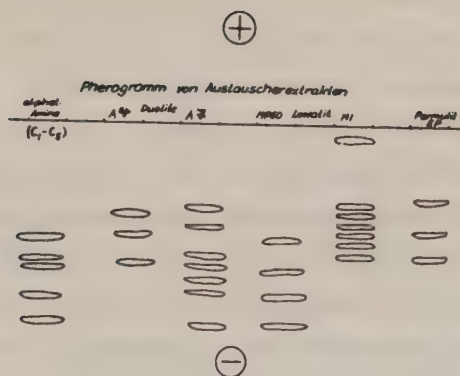


Abb.21 : Pherogramm von Austauschereextrakten.

Nach den Laufstrecken und der Ninhydrinreaktion (gelb-rot-stichiges Blau) handelt es sich nicht um Amine, die als Vergleichssubstanzen aufgetragen wurden (C₁-C₅). Die nach FEIGL (38), VEIBEL (88) und BAUER (89) ausgeführten Prüfungen auf sekundäre und tertiäre aliphatische- sowie aromatische Amine waren negativ.

Es liegen also primäre Amine vor, wofür auch ihre Reaktion mit FOLINS Reagens spricht (38).

Organoleptische Beurteilung.

Von in den letzten Jahren beschriebenen organoleptischen Prüfmethoden (84, 86, 82, 83) stehen zur Auswahl: Einproben-Methode, Zweiprobe-Methode, Duo-Trio-Methode, Dreiecksmethode und Vergleichsproben-Methode.

Die Dreiecks-Methode (82, 83, 85) oder Triangeltest wird wohl am meisten angewandt. Hierbei soll aus drei Proben, von denen zwei gleich sind, die abweichende herausgefunden werden.

Mit dem Triangeltest kann man mit der gleichen Anzahl an Prüfern ein besseres Ergebnis erzielen als bei den anderen Methoden, da die Wahrscheinlichkeit, allein durch Raten richtige Ergebnisse zu erhalten, hier $33 \frac{1}{3} \%$ beträgt, gegenüber 50 % bei den anderen Methoden.

Zur Auswertung der organoleptischen Prüfungen sind verschiedene statistische Methoden entwickelt worden. (87; 85). Die größte Bedeutung haben die Binomialverteilung und die χ^2 -Verteilung.

Mit Hilfe der Binomialverteilung läßt sich berechnen, wieviel der an der Prüfung beteiligten Tester sich für eine Probe entscheiden müssen, damit ein statistisch gesichertes Ergebnis zustande kommt. Als Maßstab für die statistische Sicherheit wurde in der Literatur der Begriff der Signifikanz eingeführt. Wenn die Wahrscheinlichkeit eines Zufallsergebnisses sich zwischen 0,05 und 0,01 (1-5%) bewegt, umgekehrt, wenn die statisti-

sche Sicherheit 95-99 % beträgt, so ist das Ergebnis signifikant und wird mit einem Sternchen versehen. Wenn sich die statistische Sicherheit auf 99-99,9 % erhöht, so ist das Ergebnis "hoch signifikant" (2 Sternchen); bei noch höherer Wahrscheinlichkeit "sehr hoch signifikant" (3 Sternchen).

Die Binomial- und χ^2 -Methode lassen sich auf den Triangeltest anwenden. Wie schon oben erwähnt, gilt für die Zweiprobennmethode $p=q=0,5$. Beim Triangeltest ist die Wahrscheinlichkeit, richtig zu raten $2:3$; also $p=1/3$ und $q=2/3$. Die Binomialverteilung für 5 Prüfer ergibt also:

$$\begin{aligned} (1/3 + 2/3)^5 &= 1, \\ &= \frac{1 + 10 + 40 + 80 + 80 + 32}{243} = 1 \end{aligned}$$

In der folgenden Tabelle sind die bei einer vorgegebenen Prüferzahl notwendigen richtigen Beurteilungen zum Erreichen eines statistisch gesicherten Ergebnisses errechnet.

Zahl der Prüfer	notwendige Anzahl der richtigen Antworten zum Erreichen der Signifikanz		
	*	**	***
2	-	-	-
3	3	-	-
4	4	-	-
5	4	5	-
6	5	6	-

Zahl der Prüfer	Zahl der richtigen Antworten		
	*	**	***
7	5	6	7
8	6	7	8
9	6	7	8
10	7	8	9
15	9	10	12

Organoleptische Beurteilung von wässrigen Austauschereextrak-
ten. Die wässrigen Austauschereextrakte wurden mit 10 % Fachin-
 ger Wasser versetzt und im Triangeltest organoleptisch ge-
 testet. Die Auswertung der Analysenergebnisse erfolgte nach
 obiger Tabelle.

Ergebnisse der geschmacklichen Wasserprüfung.

Austauscher	Unterschied behandelt/unbehandelt richtig bemerkt				Signifikanz
	I	II	III	Summe	
Duolite A4	5	5	5	15	***
Duolite A7	3	3	4	10	**
Lewatit MP60	2	3	2	7	
Lewatit MI	3	3	3	9	**
Permutit EP	4	4	5	13	***

Wurde bei einer Prüfung kein signifikantes Ergebnis erhalten,
 so wurde die Prüfung wiederholt.

Organoleptische Beurteilung von austauscherbehandelten Modellweinen und Weinen. Es war vorteilhafter, die organoleptische Prüfung von austauscherbehandeltem Modellwein und Wein nicht nach dem Unterschiedsverfahren (wie oben) sondern nach dem Bevorzugungsverfahren zu testen, da nach diesem Verfahren bei den auftretenden geringen Unterschieden leichter ein "signifikantes" Ergebnis erreichbar war. Die Ausführung der Prüfung war die gleiche wie beim "difference-test", es sollte jedoch nicht die abweichende, sondern die bevorzugte Probe ermittelt werden. Da sich die richtig urteilenden Prüfer für die eine oder die andere Probe entscheiden können, ist die Wahrscheinlichkeit nicht mehr $1/3$, sondern $1/6$. Es gilt demnach: $(5/6 + 1/6)^5 = 1$. Anstelle dieses Ausdrucks setzt BENGTISSON

$$(p+q+r)^5 = 1, \text{ wobei}$$

$$p=1/6, q=1/6, r=4/6.$$

Aus diesem Ausdruck wurde die für eine vorgegebene Prüferzahl notwendige Anzahl an richtigen Antworten berechnet und die Analysen ausgewertet.

Ergebnisse der organoleptischen Prüfung von austauscherbehandelten Modellweinen.

Austauscher	vorgezogen				Unterschied richtig be- merkt
	unbehandelt		behandelt		
Duolite A7	5	+++	1	-	4
Duolite A4	5	+++	-	-	5
Lewatit MP60	4	++	3	+	1
Lewatit MI	2	-	4	+++	1
Permutit EP	4	++	1	-	4

Ergebnisse der organoleptischen Prüfung von austauscherbehandelten Weinen.

Austauscher	vorgezogen				Unterschied richtig be- merkt
	unbehandelt		behandelt		
Duolite A7	5	+++	0	-	5
Duolite A4	5	+++	1	-	3
Lewatit MP60	3	+	2	-	3
Lewatit MI	3	+	3	+	5
Permutit EP	4	++	1	-	5

Aus den Ergebnissen der organoleptischen Prüfung von Modellweinen und Weinen, die mit Anionenaustauschern behandelt waren, kann man sehen, daß insbesondere die Austauscher Duolite A4 und A7 sowie Permutit EP die Modellweine und Weine geschmacklich negativ beeinflussen; bei den Lewatiten MP60 und MI ist der geschmackliche Einfluß sehr viel schwächer. Die angewandten Kationenaustauscher beeinflussen die Modellweine und Weine geschmacklich nicht.

Möglichkeiten eines Nachweises der Weinbehandlung mit

Ionenaustauschern. Zum Nachweis der Behandlung eines Weins mit Anionenaustauschern (Aminnachweis) wurde die Papierchromatographie herangezogen.

Dabei hatte sich das Fließmittel sek. Butanol/Ameisensäure/Wasser=75:15:10 gut bewährt. Es wurden nebeneinander absteigend chromatographiert: Wein (I), die eingeeengten Austauscherextrakte (II), Wein zusammen mit wässrigem Austauscherextrakt (III) und Wein (IV), der einer Austauscherbehandlung unterzo-

gen worden war. Das Chromatogramm wurde durch mehrstündiges Trocknen an der Luft bei Zimmertemperatur von dem Fließmittel befreit und mit FOLIN'S Reagens (0,2 %ige Lösung von Natrium-1,2-Naphthochinonsulfonat in 5 %iger Sodalösung) besprüht. Nach Trocknen bei Zimmertemperatur zeigten sich die Aminosäuren durch dicht beieinander liegende Flecken unterschiedlicher Färbung. Die Austauschereextrakte zeigten sich in langen Flecken uncharakteristischer Färbung (schmutzig braungrau). Unterschiede zwischen Wein, Wein mit Austauschereextrakt und behandeltem Wein (I,III,IV), waren nicht feststellbar. Eine Anreicherung der in Lösung gegangenen Stoffe durch Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln sowie durch Wasserdampfdestillation gelang nicht. Ein Nachweis der in Lösung gegangenen Amine in Wein erscheint ausgeschlossen, da sie nur in Spuren auftreten und die relativ zahlreichen stickstoffhaltigen Begleitsubstanzen den Nachweis stören. In eigenen Untersuchungen wurden 21 Aminosäuren, Eiweiß, Methylamin und Äthylamin nachgewiesen. HRDLIKA (96) wies außerdem noch N N'-Diaminopentan, Histamin, Glutamin, Diäthanolamin, Dimethylamin, Isopropylamin, Propylamin, Isobutylamin und Isoamylamin in unterschiedlichen Mengen nach. Er fand noch einige nicht identifizierte Amine. Ähnliche Schwierigkeiten treten auf beim Nachweis der von den Kationenaustauschern in Lösung gehenden Substanzen, da ein Wein zahlreiche fluoreszierende Stoffe (Chlorogensäure, Chinasäure) und auch schwefelhaltige sowie phenolische Substanzen enthält. Die bei der Behandlung der Weine mit Kationenaustauschern in Lösung gehenden benzoessäureähnlichen aromatischen Säuren und Sulfonsäuren konnten nicht nachgewiesen werden.

Es erscheint daher nicht möglich, eine Behandlung der Weine mit Kationen- oder Anionenaustauschern analytisch nachzuweisen.

III. Zusammenfassung der Ergebnisse :

=====

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen :

1. Verschiedene Typen von Kationenaustauschern, die mit H^+ und Na^+ beladen sind, tauschen in Weinen das K^+ zunächst gegen H^+ und dann gegen Na^+ aus.
2. Die in Weinen vorhandenen Aminosäuren werden unterschiedlich von den Austauschern zurückgehalten. Dies muß auf die verschiedenen Matrixbestandteile zurückgeführt werden.
3. Bei Lewatit HBN, Duolite C3 und C10 ist eine erhebliche Eiweißadsorption festzustellen. Aminosäuren und Eiweiß können nur mit Alkali quantitativ aus dem Austauscher entfernt werden.
4. Die Kationenaustauscher Lewatit S115 und S100, Duolite C25 und C20 eignen sich am besten zur Behandlung von Wein. Lewatit HBN und CNO sowie Duolite C3, C10 und CS101 sind ungeeignet.
5. Schwach basische Anionenaustauscher Lewatit MI und MP60 sowie Duolite A4, A7 und Permutit EP nehmen aus dem Wein die Säuren nach der Selektivitätsreihe: Sulfat > Phosphat > Tartrat > Malat > Zitrat > Lactat > Succinat > Acetat auf.
6. Eine Adsorption von Aminosäuren findet nicht statt. Die zunächst aufgenommene Glutaminsäure und Asparaginsäure wird im Verlauf der Reaktion wieder abgelöst.
7. Von den Austauschern Permutit EP, Duolite A4 und A7 wird Eiweiß adsorbiert, eine Erscheinung, die mit dem isoelektrischen Punkt der Weineiweißstoffe zusammenhängt (siehe auch 107).

8. Von den Austauschern gehen Stoffe in Lösung, die bei Kationenaustauschern als benzoessäureähnliche aromatische Säuren bzw. Sulfonsäuren, bei den Anionenaustauschern als aliphatische Amine charakterisiert wurden.
9. Die quantitative Bestimmung der in Lösung gegangenen Amine kann nur als Schätzung gewertet werden, da keine genauen Angaben über den Aufbau der abgelösten Substanzen gemacht werden können.
10. Bei organoleptischen Prüfungen von wässrigen Extrakten, austauscherbehandelten Modellweinen und Weinen ergab sich, daß die Behandlung bei fast allen Anionenaustauschern bemerkt wurde. Eine Behandlung mit Kationenaustauschern war organoleptisch nicht festzustellen.

IV. Literaturverzeichnis.

1. F.Helfferich Ionenaustauscher I, Weinheim
1959
2. H.S.Thompson J.Roy.Agric.Soc.Engl.11,68
(1850)
3. J.T.Way J.Roy.Agr.Soc.Engl.11,313
(1850)
4. W.Henneberg,
F.Strohmann Am.Chem.Pharm.107, 152 (1858)
5. J.Lemberg Z.dtsch.geolog.Ges.,22,355;
28, 519 (1876)
6. T.R.E.Kressmann Nature 165,
7. Harms, A.Rümpfer V.Intern.Kongress f. angew.
Chemie, 59 (1903)
8. R.Gans Jahrb.Preuß.Geol.Landesanst.
26, 179 (1905)
9. B.A.Adams, E.L.Holmes J.Soc.Chem.Ind.54,1.T. (1935)
10. G.F. D'Alelio US Pat. 2366007 (1945)
11. US Patent Nr. 2500171 v. 25.1.1946
ref. C 122, II, '60 (1951)
12. E.Vogt Handbuch der Kellerwirtschaft
III, 1958
13. J.Koch, L.Geiss ZUL 99, 188 (1954)
14. H.Rentschler,
R.Schäppi Schweiz.Zeitschr. Obst und
Weinb. 66, 437 (1957), ref.
CA 53, 72581 (1959)
15. G.Trost Handbuch der Kellerwirtsch.
I. (1955)

30. F.X. Mc Garvey,
R.W. Percival,
A.J. Smith Am.J.Enol.Viticult. 2, 168
(1958) ref.ZUL 111, 167 (1958)

31. J. Ordille,
R. Maresa Wines and Vines 39, 111, 112
ref. C. 130, 3668 (1959)

32. B.N. Dickinson,
G.F. Stoneman Stabilisation of Wines by
Ion Exchange, 113, Meeting
Am.Chem.Soc.Div.Agric.Food
Chem. San Franzisko 15.4.58

33. Iv. Georgiev,
At. T. Yankow Nanch.Trudove, Vissh.Inst.
Krahnitelna i Vkusova Prom.
5, 247 (1959) ref.C.A.54, 14572
(1960)

34. J. Bonastre Ann.inst.nat.rech.agron.
Ser.A 8, 377 (1959)

35. D. Ongaro Riv.Viticult.Enol.3, 277 (1950)
ref. C.A.44, 11016 (1950)

36. M. Procopio Riv.Viticolto.Enol.3, 381 (1950)
ref. C.A. 45, 3989 (1951)

37. G.G. Agabaljanc,
A.G. Kobljanski Weinbau Weinber. UdSSR 17,
4 (1957), ref.C.129, 9082 (1958)

38. F. Feigl Tüpfelanalyse (1960)

39. K. Hennig Deutsche Weinzeitung
89, 137 (1953)

40. v. Licev, Z. Nikova,
P. Minkor Mitt.Klosterneuburg 11,
Ser. A, 313 (1961)

41. E. Garrone Atti Academia ital.vite e
vino 11, 207, ref. Weinberg u.
Keller 8, 125 (1961)

42. H.W. Berg Wines and Vines 43, 29 (1962)

43. J. Gheorghiev,
A. Yankow Riv.viticolto.Enol.XIII.,
1, 19 (1960)

58. Percival,
F.X.Mc Garvey,
H.O. Sonnemann
J.Ass.off.Agr.Chem. 41,144
(1958)
59. B.C. Rankine
Austral.J.Appl.Science
11/2,305 (1960) ref.Mitt.
Klosterneuburg 1961
60. H.L. Segal,
H.A. Friedmann,
E.E. Ellis,
J.S. Watson
Am. J.Digest.Diseases
17, 293 (1950)
61. J. Weiss
Gastroenterology 15,826(1948)
62. G. Agabaljanc,
E. Drboglav
Vinodelie i vinograd.UdSSR
3, 1960, ref Mitt.Klosterneub.
1961, 217
63. H.B. Mindler,
W.D. Grundner,
P.Seltz
Wines and Vines 39,9 (1958)
ref. C.130, 14901 (1959)
64. R.D. Begunova,
O.S. Zakharina,
D.K. Chalenko
Trudy Pseudral.Nan.Issledov.
Lab.Vinodel.Prom.1,18 (1958)
ref. C.A.54, 18870 (1960)
65. C.H. Pato
Am.J.Enol. Viticult.
10, 51 (1959)
66. T.L. Flanagan
Acad. N.Y.Science
57,239 (1953)
67. West u.Geake
Z.anal.Chem.157, 459 (1957)
68. G. Pfeleiderer,
D. Jeckel,
Th.Wieland
Biochem. Zeitschr.
328, 187 (1956)
69. E. Kielhöfer
Weinberg u.Keller 4,136(1957)
70. J. Koch,
G. Schiffner,
H. Kern
Weinberg u.Keller 4,181(1957)
71. Konlechner
Mitteilung.Klosterneuburg 1955

72. H.Tetenbaum J.Phys.Chem. 58, 1156 (1954)
73. K.Dorfner Ionenaustauscher, W.De Gruyter-verlag, 1963
74. K.Dorfner Ionenaustauschchromatographie Akademie-Verlag, 1963
75. C.Scandura Riv.Viticult.Enol.
S.Grasso 3, 17 (1950), ref.C.A. 44, 4193 (1951)
76. R.Kolta Elelmiszervizsgálati Közlem.
V.Molnar 5, 19 (1959), ref.ZUL 111, 167
77. P.Böhringer Wein-Wissensch., 29, ref.
C.130, 4987 (1959)
78. Brit.Pat. 650706 (1951),
698353 (1953) zit bei h.Deuel,
Vortr.Schweiz.Chem.Verb.Zürich
(1955)
79. I.M. Abrams, Ind.Eng.Chem.41, (1949)
B.N. Dickinson
80. Untersuchungen von Kunststoffen, Empfehlungen der
Kunststoffkommission, S.6
81. R.D. Begunova, Weinber. Weinb. UsSSR, 19,
O.Ss.Sacharina Nr.5 (1959), ref.C. 130, 7710
(1959)
82. Jellinek-Cremer Deutsche Lebensmittelrundschau
55, 251-256 (1959)
83. E.B.Roessler Food Technol.Res.13, 503
J.Warren, J.F. (1948)
Guyman
84. E.Vollhaase Pharm.Zentralhalle
93, 257 (1954)
85. K.Bengtsson Wallerstein Communications
16, 231 (1953)

101. C.E. Dent Biochem.Journ. 41, 240
102. R.B. Fisher, Nature 161, 764 (1948)
G.A. Morrison
103. R.B. Fisher, Biochem.Journ. 44, (1949)
R. Holmes
104. R.L. Reid, Biochem.Journ. 50, 60 (1951)
M. Lederer
105. Th. Wieland, Naturwissensch. 35, 29 (1948)
E. Fischer
106. H. Tanner Der Schweiz.Obst u.Weinb.
68, 270, 290 (1959)
107. W. Diemair, Dissertation E. Sajak,
J. Koch, Ffm. 1961
E. Sajak

Lebenslauf

Am 27.1.1935 wurde ich, Richard U n g e r , als Sohn des Postangestellten Richard Unger und dessen Ehefrau Käthe, geb. Sehring, in Ffm.-Höchst geboren.

Ich besuchte vom 1.9.1941 bis Ostern 1945 die Volksschule Okriftel und von Juni 1945 bis Ostern 1955 das Leibniz-Realgymnasium in Ffm.-Höchst, wo ich am 3.3.1955 die Reifeprüfung ablegte.

Vom 1.4.1955 bis 31.3.1957 verbrachte ich meine Lehrzeit als Apothekerpraktikant in der Bahnhof-Apotheke in Ffm.-Höchst.

Am 19.3.1957 bestand ich die pharmazeutische Vorprüfung.

Im Sommersemester 1957 studierte ich an der Phil.-Theol.Hochschule Bamberg Pharmazie. Zum Wintersemester wechselte ich zur Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main über, wo ich im Wintersemester 1959/60 die pharmazeutische Staatsprüfung ablegte.

Im Mai 1960 trat ich als Praktikant in das Lebensmitteluntersuchungsamt der Stadt Frankfurt am Main ein und studierte gleichzeitig zwei Semester Lebensmittelchemie. Im Juni 1961 bestand ich die Hauptprüfung für Lebensmittelchemiker.

Seit Ende des Sommersemesters 1961 beschäftigte ich mich mit der auf Anregung von Herrn Professor Dr.Dr. W.D i e m a i r im Institut für Lebensmittelchemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität begonnenen Doktorarbeit.

